# ZEITSCHRIFT

FÜR

## HYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF

FORTGEFÜHRT VON

K. F. BONHOFFER

## **NEUE FOLGE**

UNTER MITWIRKUNG VON

i. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, C. CHRISTI ANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, GGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Y, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSE L-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Mainechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOSachen, G. B. KISTIAKOWSK Y-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHNburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTINI, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R.G.W. NORRISH-Cambridge (England), NSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDEzig, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, H. S. TAYLOR-princeton, N.J., E. J.W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Hamburg

HERAUSGEGEBEN VON

TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 15

MIT 176 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 1 PORTRÄT

BONHOEFFER-GEDENKBAND

FRANKFURT AM MAIN 1958
KADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

The state of the s lan) L. K. Sort Land

## Inhalt von Band 15

Ausgegeben im April 1958

L. D. C. Bok und P. J. Steyn, Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of Thioglycolic Acid. (Eingegangen am 17, 12, 57.).	1
J. A. V. Butler und K. V. Shooter, The Physical Heterogeneity of Deoxyri-	
bonucleic Acid. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 1. 58.) K. Clusius, E. Schumacher und A. Fischer, Das Trennrohr XXI. Ein Licht-	6
bogentrennrohr. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16, 12, 57.) M. N. Das und W. D. Walters, The Thermal Decomposition of Methylcyclo-	14
butane. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2, 1, 58.)	22
E. Döller, Th. Förster und H. Renner, Regelmäßigkeiten in den Absorptionsspektren von Aryl-Alkaliamiden und anderen einfach substituierten	
Aromaten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 1. 58.)	34
V. Freise, Zur Permselektivität und Semipermeabilität der Kupferferro- cyanidmembran. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 9. 12. 57.)	48
Albert G. Funk, D. N. Chakravarty, Henry Eyring und Carl J. Christensen,	40
Strain Electrometry, Corrosion and Catalysis. III. The Iron Electrode Mit 5 Abbildungen, (Eingegangen am 9. 1. 58.)	64
W. C. Gardiner, Über die Instabilitätserscheinungen bei der katalytischen	0.7
Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Quecksilber. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. 2. 58.)	75
Daniel H. Gold und Harry P. Gregor, Potentiometric, Conductometric and	10
Viscometric behavior of Poly-N-Vinylimidazole Neutralized with different Acids. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. 1. 58.)	93
Paul Harteck und Seymour Dondes, Chemische Reaktionen im Reaktor.	
(Eingegangen am 26. 12. 57.)	103
von $CH$ . $CD$ , and $NH$ . (Eingegangen am 11, 1, 58.)	108
Kenneth E. Hayes und Hugh S. Taylor, The Hydrogenation of Cyclopropane over Iron Catalysts with and without the Addition of Potash. Mit	
8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 1. 58.)	127
Xavier de Hemptinne und Joseph C. Jungers, Sur le mécanisme de l'hydrogé-	
nation électrochimique. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 1.	197
58.)  K. E. Heusler, K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer †, Die Bedeutung des Flade-	137
Potentials für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen, Mit	
7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 1. 58.)	149
bildung. (Eingegangen am 2. 1. 58.)	162
Walther Jaenicke und Siegtried Leistikow, Mechanische Spannungen bei der	102
Bildung von Oxydschichten. I. Oxydation von Kupfer. Mit 12 Ab-	
bildungen. (Eingegangen am 20. 1. 58.)	175
M. Kahlweit, Über die Anwendung von Salzbrücken bei elektrochemischen	196
Messungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. 11. 57.)	190
Gemischen bei Zusatz von Kaliumazetat im Bereich hoher Alkohol-	
konzentrationen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 12. 57.)	207
G. Langhammer und H. Förster, Einige Messungen zur Thermodiffusion an	
Polyvinylacetat in Lösung — Entmischungskoeffizienten des Polyvinylacetats. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17, 1, 58.)	212
Karl Löhberg und Hans-Walter Schleicher, Untersuchungen zur Kinetik der	212
Verzunderung von Titan in Wasserdampf unter Anwendung einer	
neuen volumetrischen Methode. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen	000
$am \ 8. \ 1. \ 58.)$	223

W. D. McGrath und R. G. W. Norrish, The Study of Energy Transfer and Energy Distributions in Fast Chemical Reactions by Flash Photolysis	
and Kinetic Spectroscopy. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9, 1, 58.)	245
9. 1. 58.)	
25. 10. 57.)	262
monatomic solids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. 1. 58.) H. J. Oel, Diffusion durch Membranen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am	270
2. 1. 58.)	280
16. 1. 58.)	290
$W.\ Reichardt$ und $D.\ Varj\acute{u}$ , Eine Inversionsphase der phototropischen Reaktion. (Experimente an dem Pilz Phycomyces blakesleeanus.)	
Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 1. 58.)	297
Lösungen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 1, 58.)	321
ordinativ gebundenen Wassers in elektrostatischen Komplexen. Mit 2 Abbildungen (Eingegangen am 15. 11. 57.)	336
U. Schödel, R. Schlögl und M. Eigen, Schnellkalorimetrische Methode zur Messung des Dissoziations-Feldeffektes von Polyelektrolyten. Mit	550
8 Abbildungen. (Eingegangen am 8. 1. 58.)	350
GM. Schwab, G. Greger, St. Krawczynski und J. Penzkofer, Katalytische Wirkung von dotierten Eigenhalbleitern. Mit 2 Abbildungen. (Ein-	
gegangen am 4. 10. 57.)	363
of Aminoquinoline Derivatives. (Eingegangen am 16. 12. 57.) Torsten Teorell, Rectification in a Plant Cell (Nitella) in Relation to Electro-	372
endosmosis. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 1. 58.) John Turkevich und Jean Laroche, Catalytic Activity of a Graded Set of	385
Charcoals for the Hydrogen-Deuterium Equilibration and the ortho- para Hydrogen Conversion and Electron Spin Resonance. Mit 4 Abbil-	
dungen. (Eingegangen am 7. 1. 58.)	399
Elektrolyten. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 2. 58.) K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel, Die elektrische Leitfähigkeit von AqJ-	409
Mischkristallen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 9. 1. 58.)  Albert Weller, Zur Kinetik der Fluoreszenzumwandlung. Mit 3 Abbildungen.	429
(Eingegangen am 3. 1. 58.)	438
G. Richter und D. Woermann, Über die Selektivität von Ionenaustauschern mit seifenähnlichen Strukturelementen. Mit 1 Abbildung. (Kurze	
Mitteilung.) (Eingegangen am 19. 1. 58.)	454 458

# Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of Thioglycolic Acid

By

290

36

50

L. D. C. BOK and P. J. STEYN

(Received 17. 12. 57)

The rate of the exchange between the hydrogen atoms of the  ${}^{-}CH_2$  group in thioglycolic acid, or its sodium salt, and the deuterium atoms of the solvent  $D_2O$ , has been investigated at  $128.9^{\circ}$ ,  $139^{\circ}$ , and  $149^{\circ}$ .

#### Introduction

In solutions of saturated fatty acids in deuterium oxide at slightly elevated temperatures, the hydrogen atoms attached to the alphacarbon atom exchange at a measurable rate with the deuterium atoms of the solvent. In all the saturated fatty acids so far investigated, only the alpha-hydrogen atoms have been exchangeable without a catalyst. This applies also in the presence of some catalysts<sup>1, 2, 3</sup>. This suggests that the alpha-hydrogen has a certain mobility, and it becomes of interest to know what effect the substituents in the adjacent group of the molecule have on this mobility. The rate of this hydrogen exchange in the absence of a catalyst has previously been fully determined for the following saturated fatty acids or their salts: formic acid<sup>4</sup>, acetic acid<sup>5</sup>, propionic acid<sup>6</sup>, aminoacetic acid<sup>7</sup>, and glycolic acid<sup>8,9</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> SCHANZER and CLUSIUS, Z. physik. Chem., Abt. A 190 (1942) 241.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Setkina, Bykova and Kursanov, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 104 (1955) 869.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Bell, Hill, Macdonald, Reed and Macdonald, J. chem. Soc. (London) 1953, 3456.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Bok and Cohen, J. South African chem. Inst., 4 (1951) 37.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Bok and Gerb, Z. physik. Chem., Abt. A 183 (1939) 353.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Petters, M. Sc. Thesis, Univ. of S. Afr. (1955).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Bok and MITCHELL, J. South African chem. Inst. 4 (1951) 51.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Bonhoeffer, Geib and Reitz, J. chem. Physics 7 (1939) 664.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Bok and Petters, J. chem. Soc. [London] 1952, 1524.

In this investigation the rate of the exchange of the alpha-hydrogen atoms in thioglycolic acid has been determined to find the effect of the -SH group.

### Experimental

Thioglycolic acid or its sodium salt (about 0.1 g.) and deuterium oxide (about 0.5 g.) were weighed into Pyrex-glass tubes (15 cm.  $\times$  0.75 cm. internal diameter). The tubes were then sealed and introduced into an oil bath whose temperature was thermostatically controlled to within 0.2°. After the required time the reaction was virtually stopped by cooling the tubes to room temperature, after which the solvent was distilled off under vacuum. In order to remove deuterium atoms from the -COOH and -SH groups which exchange very rapidly, the substance was then dissolved in an excess of ordinary water, which was again distilled off under vacuum. The substance was dried for about one day in high vacuum.

The determination of the deuterium content of the dried material required the prior conversion of its hydrogen to water. This was achieved by heating the sample in a stream of oxygen in a combustion train similar to that previously described 4. The combustion took place in a "Vitreosil" tube (100 cm. × 1 cm. internal diameter) fitted with standard ground joints. It contained (i) the opened section of the Pyrex-glass tube containing the dried sample, resting on sheet-silver to avoid fusion of the glass to the quartz; (ii) 25 cm. of copper oxide (wire form); and (iii) 10 cm. of lead chromate (14—22 mesh). The water of combustion was frozen out with the aid of dry ice and acetone, and was eventually distilled into a sample tube which was similar to that described 4, but which was in this case drawn out at the end to a capillary which could be cut off when the drop of water it contained was required for the next step.

The deuterium content of the water of combustion was determined by infra-red spectroscopy 10,11,12,13. As expensive cells to contain samples of water were not available, and as the amount of water obtained in an experiment was insufficient to rinse and fill the normal types of cell designed for infra-red work, the following procedure was

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> GAUNT, Spectrochim. Acta 8 (1956) 57.

<sup>11</sup> THORNTON and CONDON, Anal. Chem. 22 (1950) 690.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> LECOMTE, CECCALDI and ROTH, J. Chim. physique 50 (1953) 166.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> TRENNER, ARISON and WALKER, Applied Spectroscopy 7 (1953) 166.

adopted. A drop of the water sample was placed on an ordinary thin cover-glass for microscope slides (21 mm. squaré). This was immediately covered by another cover-glass, driving out air bubbles. The water was sealed in between the two cover-glasses by dipping the edges in molten paraffin wax, which cooled and solidified when the glass was withdrawn. This constituted the cell for the sample, which was placed as soon as possible in the light beam of a Beckman IR-2 single beam infra-red spectrophotometer. As the thickness of the liquid layer in a sample cell prepared in this manner was variable, the percentage of deuterium oxide in the water was determined as follows. The infra-red spectrum of the sample was recorded from 2.60  $\mu$  to 3.20  $\mu$ , and again from 3.60  $\mu$  to 4.16  $\mu$ . The paper was removed from the recorder of the instrument, and the part between the curve for the absorbance of the sample and the curve giving the background energy was cut out and weighed accurately. The relative weights of the 2.8  $\mu$  band for  $H_{\circ}O$  and the 3.98  $\mu$  band for  $D_9O$  were determined in this manner. By means of samples made up to contain known amounts of  $D_2O$ , a calibration curve giving the relative weights of the two bands plotted against composition was drawn up. This proved to be a straight line. The  $D_{2}O$ content of unknown samples could then be read off from the calibration

#### Results

Table 1. Hydrogen Exchange of Sodium Thioglycolate at  $128.9^{\circ}$ 

Time $(t)$ Hours.	$% D_{2}O  ext{ after} $ time $t$ hours.	Velocity Constant $k \text{ (hours}^{-1})$
36	12.3	0.00785
50	16.4	0.00795
60	19.2	0.00807
72	22.2	0.00816
84	25.0	0.00825
93	26.7	0.00821
108	29.5	0.00826
120	31.4	0.00823
155	36.0	0.00822
170	37.0	0.00793
Maria de la Constantia	1 0 300	Average 0.00811

Table 2. Hydrogen Exchange of Sodium Thioglycolate at 139°

Time (t) Hours.	$\% D_2O$ after time $t$ hours.	Velocity Constant $k$ (hours <sup>-1</sup> )
24	12.0	0.0114
30	14.2	0.0111
40	18.0	0.0112
50	21.3	0.0111
60	25.6	0.0120
70	27.5	0.0114
84	31.2	0.0117
105	35.0	0.0115
120	37.5	0.0116
150	41.5	0.0118
		Average 0.0115

Table 3. Hydrogen Exchange of Sodium Thioglycolate at 149°

Time (t) Hours.	$% D_2O$ after time $t$ hours.	Velocity Constant $k$ (hours <sup>-1</sup> )
32	21.2	0.0173
40	25.0	0.0173
45	27.5	0.0178
51.5	30.1	0.0180
59	32.4	0.0177
70	35.0	0.0172
80	37.7	0.0175
93	39.4	0.0167
107	41.5	0.0155
130	44.2	0.0154
		Average 0.0170

The reaction velocity constants k were calculated from the first order equation  $k=1/t\cdot\ln c_0/c_t$ . To allow for the fact that the investigation concerns only 50% of the hydrogen atoms in the molecule, namely those in the - $CH_2$  group,  $c_0$  was taken to be 50%  $H_2O$ , and  $c_t$  represented the percentage of protium oxide in the water of combustion minus 50%.

As the values of k are reasonably constant at constant temperature, notwithstanding slight variations in the concentration of the solution, the reaction is apparently of the first order. The calculated activation energy is 12.8 kcal., and the temperature independent factor is 4.87.

In experiments with thioglycolic acid dissolved in D<sub>0</sub>O at 149°, 139°, and 128.9°, the rate of the exchange of the alpha-hydrogen atoms was very nearly the same as in the case of the sodium salt.

#### Discussion

For sodium thioglycolate the time of half-change calculated for 160° is 28 hours. This figure may be compared with the values for the time of half-change at this temperature calculated for the following: 800 hours for sodium formate 4, 330 hours for glycolic acid 9, 40 hours for potassium acetate<sup>5</sup>, and 1.4 hours for aminoacetic acid<sup>7</sup>.

Whereas the alpha-hydrogen in acetic acid tends to become positively charged in a "no bond" condition, the hydrogen atom in formic acid is apt to be negatively charged 14. Thus in a proton transfer reaction the alpha-hydrogen would be more easily removed from acetic acid than from formic acid. In aminoacetic the inductive effect of the positive ammonium ion would result in depletion of electrons from the carbon atom, and thus facilitate exchange. In glycolic acid the electromeric effect would result in the alpha-carbon atom being more electronegative, and thus explain why glycolic acid exchanges its alpha-hydrogen more slowly than acetic acid.

In thioglycolic acid it might be expected that the sulphur atom in the -SH group would have less electromeric effect than the oxygen of the -OH group in glycolic acid. Thus thioglycolic acid would be expected to exchange its alpha-hydrogen atoms faster than glycolic acid. This is also in agreement with the fact that thioglycolic acid is a much stronger acid than glycolic acid.

Chemistry Department, University of the O.F.S., Bloemfontein

<sup>14</sup> Branch and Calvin, The Theory of Organic Chemistry, Prentice Hall, (1941) p. 232.

## The Physical Heterogeneity of Deoxyribonucleic Acid

By

#### J. A. V. BUTLER and K. V. SHOOTER

With 3 figures

(Received 7. 1. 58)

#### Summary

- 1. The stability of the sedimentation boundary has been tested at low concentrations with the spherical particles of turnip yellow mosaic virus.
- 2. An examination has been made of the heterogeneity of DNA from the T2 bacteriophage of  $E.\ coli$  and the transforming principle of  $Haemophilus\ influenzae$ .
- 3. The results are compared with previous observations of DNA from a variety of sources.
- 4. The heterogeneity of *DNA* from the micro-organisms examined is in nearly all cases much less than that from mammalian sources.

The rate of sedimentation of deoxyribonucleic acid (DNA) can be measured in very dilute solutions (0.01-0.001%) by the use of an ultra-violet light absorption method  $^{1,2}$ . It has been shown that the boundary is stable under these conditions and spreading effects due to diffusion or thermal convection currents do not occur to a significant extent. This was somewhat surprising as the density difference at the boundary in these very dilute solutions is small. As it was possible that the stability of the boundary in this case was due to the highly asymmetric nature of the DNA particles, some further experiments on boundary stability have been performed, using suspensions of the ribonucleoprotein turnip yellow mosaic virus, of which the particles are approximately spherical.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> K. V. Shooter and J. A. V. Butler, Nature [London] 177 (1956) 1033; Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 734.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> V. N. Schumaker and H. K. Schachman, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 23 (1957) 628.

When the sedimentation characteristics of DNA from calf thymus were determined at these low concentrations, a marked degree of heterogeneity was observed. From the results obtained at a series of concentrations, the curve giving the distribution of sedimentation constants at infinite dilution was determined by extrapolation. It was found that different preparations of DNA from calf thymus showed marked variations  $^1$ . These differences appear to be mainly due to the presence of small amounts of residual protein which is capable of cross-linking the DNA particles. Treating the samples with chymotrypsin greatly reduced the proportion of such cross-linked aggregates and, at the same time, greatly reduced the variations observed between different preparations  $^3$ .

Further experiments have now been performed with DNA from the T2 bacteriophage of  $E.\ coli$  and the transforming principle of  $Haemophilus\ influenzae$ . The results obtained are discussed and compared with those obtained for DNA from calf thymus, rat liver, the D4 bacteriophage of  $Salmonella\ enteritidis^4$  and from normal and leukaemic human leucocytes and spleen<sup>5</sup>.

#### Experimental

The sedimentation experiments were performed using a Spinco analytical ultracentrifuge fitted with an ultraviolet light absorption optical system. The sedimentation coefficient distribution curves were calculated in the manner described by Shooter and Butler¹ taking into consideration the necessary corrections for viscosity, adiabatic cooling of the rotor and the dilution of the sample resulting from the use of a sector-shaped centrifuge cell. All the sedimentation experiments with DNA and with the virus were made in 0.2 M sodium chloride. With the exception of the samples from the D4 bacteriophage all the preparations were treated with chymotrypsin to eliminate possible variations in heterogeneity due to residual protein.

The sample of crystalline turnip yellow mosaic virus contained about 20% of a component which, although electrophretically indist-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> J. A. V. BUTLER, D. M. P. PHILLIPS and K. V. SHOOTER, Arch. Biochem. Biophysics **71** (1957) 423.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> E. Barbu, M. Joly, A. B. Robins and K. V. Shooter, Trans. Faraday Soc. (in press).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> E. E. Polli and K. V. Shooter, Biochem. J. (in press).

inguishable from the virus, has been shown to contain no nucleic acid. This component sediments at about half the speed of the virus particles but, since it has an extinction coefficient in the ultraviolet about one tenth of that of the virus, it was not detected in the sedimentation experiments using ultraviolet absorption. One experiment was performed using the Philpot-Svensson schlieren optical system and the concentration of virus was estimated the area under the peak to be about 0.3%. For the subsequent experiments this solution was progressively diluted until the final concentration was  $\frac{1}{150}$  of the original (about 0.002%).

Two solutions of preparations of the transforming principle of Haemophilus influenzae were kindly given to us by Professor R. M. Herriott. Sedimentation constant distribution curves were determined by extrapolation from three results obtained in the concentration range 0.008-0.002% DNA. Three samples of DNA of the T2 bacteriophage were prepared by Dr. A. Lovelless using chymotrypsin treatment to remove the protein. The rat liver DNA was prepared by Dr. K. S. Kirby by differential extraction with phenol in the presence of p-aminosalicylate. For these latter samples the sedimentation constant distribution curves were determined by extrapolation from results determined at four concentrations in the range 0.009-0.001% DNA.

#### Results

## a) Stability of the boundary with turnip yellow mosaic virus

It has been mentioned above that when solutions of *DNA* are sedimented the shape of the boundary in terms of sedimentation coefficients does not change as sedimentation proceeds. This effect is illustrated in Fig. 1 which shows the shape of the boundary calculated from photographs taken at four different times during an experiment. In contrast with these results it was found that for the solutions of turnip yellow mosaic virus the shape of the boundary changes as sedimentation proceeds. As is shown in Fig. 2 the distribution curve becomes progressively steeper. These changes can be attributed to the effects of diffusion. The rate at which a boundary spreads as a result of

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> R. Markham, Discussions Faraday Soc. 11 (1952) 221.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> K. S. Kirby, Biochem. J. 66 (1957) 495.

diffusion is proportional to  $t^{1/2}$  whereas the rate of spreading due to heterogeneity is proportional to  $t^8$ . When diffusion occurs therefore the apparent heterogeneity as measured by the sedimentation coefficient

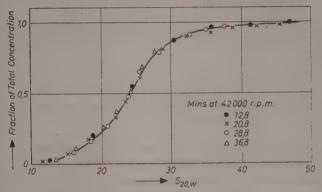


Fig. 1. Integral sedimentation distribution curve of ealf thymus DNA from observations at different times

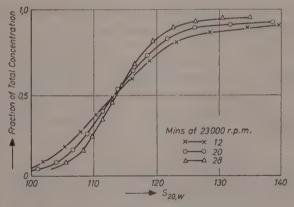


Fig. 2. Integral sedimentation distribution curves of turnip yellow mosaic virus, taken at different times

distribution will decrease with time and will approach the true heterogeneity distribution when t is large. It may be noted that the

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> J. W. WILLIAMS, R. L. BALDWIN, W. M. SANDERS and P. G. SQUIRE, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 1542.

average sedimentation coefficient (i.e., at 0.5 total concentration) does not, within the limits of experimental error, vary with time.

The average sedimentation coefficients determined at concentrations of 0.3, 0.02, 0.008, 0.005 and 0.002% were respectively 114.0, 116.3, 113.6, 112.6 and 117.7 Svedberg units; average 114.8  $\pm$  2%. The variations exhibit no progressive change and the variation is only

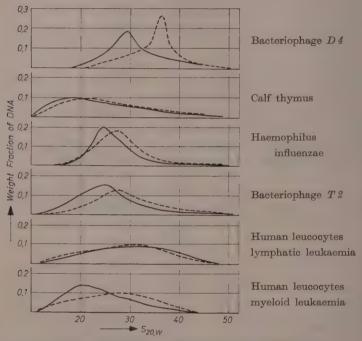


Fig. 3. Differential sedimentation distribution curves of DNA from various sources. The two curves shown in each case represent different preparations from the stated source

slightly greater than that usually observed for repeated measurements on a single sample  $(\pm 2\%)$  with the Spinco ultracentrifuge. These results indicate that the sedimenting boundary of this approximately spherical virus is stable at least down to concentrations of 0.002%. It may be noted that the average value of the sedimentation coefficients determined in these experiments is distinctly higher than the value of  $106\ S$  quoted by Markham<sup>6</sup>.

#### b) Sedimentation constants of DNA from various sources

The sedimentation constant distribution curves calculated for the two samples of DNA from Haemophilus influenzae (Fig. 3, p. 10) gave average sedimentation constants of 26 and 27 S respectively. These results agree well with those reported by Goodgall et al<sup>9</sup>, which were determined at concentrations in the range  $0.1-10~\mu g/ml$ , using the biological assay method. This indicates a) that sedimenting boundaries can be stable at much lower concentrations than those used in the present work and b) the distribution of sedimentation constants of the biologically active particles corresponds to that of the whole ultraviolet absorbing DNA. The results obtained for the DNA from T2 bacteriophage and from rat liver are summarised in Table 1. Two distribution curves for DNA from T2 bacteriophage are shown in Fig. 3, the curve for the third sample lies between the two illustrated. For comparison, data obtained for preparations of DNA from other sources are given in Table 1 (p. 12) and Fig. 3.

#### Discussion

The distribution curves at infinite dilution can be compared in several ways. Column 3 of Table 1 gives the average sedimentation constant, i.e., the value corresponding to the weight average molecular weight of the sample. The range of values 22.6 to 35.2 S is not very great but if we adopt the relation suggested by Doty 10 viz.  $M\alpha S_0^{2.8}$  the highest molecular weight is some four times the lowest. The total ranges covered by the distributions do not differ very greatly, except in the case of the DNA from bacteriophage D4, where no particles with sedimentation constants in the range 10-18 S were observed. Definite differences are however observed in the shapes of the distribution curves (Fig. 3). Some of the distributions are comparatively flat while others show quite sharp peaks close to the average value of the sedimentation constant. It may be noted that none of the distributions are symmetrical. If the range of sedimentation constants covered by the middle half of the distribution, the interquartile range, (i.e., from 0.25 to 0.75 of the total concentration) is taken as a measure of heterogeneity (column 5 of Table 1) it can be seen that the different

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> S. H. GOODGALL, C. S. RUPERT and R. M. HERRIOTT, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 257.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> P. Doty, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 251.

Table 1

Table 1				
Source	$(S_0)$ average	Total Range of Distribution	Interquartile Range	
Calf thymus	22.8	11-47	12.2	
	25.6	12-50	12.1	
	24.8	10-50	12.4	
	24.8	10-50	11.7	
Rat liver	24.0	10—60	13.0	
Normal human	27.0	12-50	12.1	
leucocytes	26.8	12-46	9.6	
Human lymphatic	30.8	12-50	12.4	
leukaemia leucocytes	29.5	9-48	12.1	
	28.4	12-47	12.0	
Human myeloid	27.0	11-52	12.4	
leukaemia leucocytes	24.5	13-52	. 11.6	
	22.8	10-44	11.0	
		10-44		
Leukaemia human spleen	29.8	12-54	11.6	
Transforming principle	26.0	12-56	6.0	
Haemophilus influenzae	27.0	15-50	7.7	
$T2$ bacteriophage of $E.\ coli$	25.0	11-48	8.7	
	26.4	12-54	8.2	
	28.5	13-56	9.9	
D4 bacteriophage of	35.2	20-50	6.1	
Salmonella enteritidis	30.6	21-44	8.0	
	30.3	22-42	6.8	
	30.1	18-40	7.6	
Non-leukaemic human	26.2	12-44	7.8	
spleen	26.8	12-44	8.2	

samples of DNA fall into two main groups. The distribution curves of DNA from calf thymus, rat liver and human leucocytes and leukaemic spleen are comparatively flat, the central half of the distribution covering a range of 10—14 S units. The distribution curves for the DNA from the three non-mammalian sources all exhibit distinct peaks and the interquartile range is only 6—10 S units. This suggests that the heterogeneity of DNA from non-mammalian sources is less than that of DNA from mammalian sources. The results of other workers

support this hypothesis. Schachman <sup>11</sup> and Mesebon <sup>12</sup> et al have for example shown that the DNA of T4 bacteriophage is less disperse than that of calf thymus DNA. The results for the preparations of DNA from non-leukaemia human spleen do not however fit this hypothesis, the interquartile deviation being only  $8\ S$  units. This anomaly is being further investigated.

Levinthal  $^{13}$  and Levinthal and Thomas  $^{14}$  have recently suggested that the DNA of the T2 bacteriophage of  $E.\ coli.$  consists of one large molecule and a few small molecules. The distribution curves observed for the DNA of T2 bacteriophage do not support this suggestion about the distribution of molecular weights, since the maximum of the distribution is very close to the mean. The discrepancy between these findings suggests that either the very large particles of DNA which Levinthal found are degraded to some extent in our preparations or that his large particles are aggregates.

#### Acknowledgements

We thank Dr. R. H. MARKHAM, Prof. R. M. HERRIOTT, Dr. A. LOVELESS and Dr. K. S. KIRBY for specimens.

This investigation has been supported by grants to the Chester Beatty Research Institute from the British Empire Cancer Campaign, the Jane Coffin Childs Memorial Fund, the Anna Fuller Fund, and the National Cancer Institute of the National Institutes of Health, United States Public Health Service.

Chester Beatty Research Institute, Institute of Cancer Research, The Royal Hospital, London, S. W. 3

<sup>11</sup> H. K. Schachman, J. cellular comparat. Physiol. Suppl. 49 (1957) 71.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> M. MESEBON, F. W. STAHL and J. VINOGRAD, Proc. nat. Acad. Sci. 43 (1957) 581.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> C. LEVINTHAL, Proc. nat. Acad. Sci. 42 (1956) 394.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> C. LEVINTHAL and C. A. THOMAS, Biochim. biophysica Acta [Amster-dam] 28 (1957) 465.

## Das Trennrohr XXI. Ein Lichtbogentrennrohr

Von

K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER und A. FISCHER

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16, 12, 57)

Die heiße Wand der Trennrohre üblicher Bauart wird durch einen mit Wechselstrom gespeisten Lichtbogen ersetzt. Damit lassen sich im System  $Ar/N_2$  und  $^{20}Ne/^{22}Ne$  Trennungen erreichen, die offensichtlich nicht durch elektrische Vorgänge, sondern durch Thermodiffusion zustande kommen.

1. In den Trennrohren üblicher Bauart ist der Temperatur der heißen Wand eine Grenze durch die Dauerstandfestigkeit der Materialien gesetzt. Mit drahtgeheizten Trennrohren kommt man wegen ihrer einfachen Konstruktion noch am weitesten. Aber schon tief unterhalb der Schmelztemperatur beginnen Metalle wie Platin, Molybdän, Wolfram und ihre Legierungen zu verdampfen und mechanisch zu kriechen, so daß sie bei längerem Betrieb nur etwa bei der Höhe der halben Schmelztemperatur verwendbar sind.

Im folgenden berichten wir von dem Versuch, die heiße Wand des Trennrohrs durch die Entladungsbahn eines mit hochgespanntem Wechselstrom gespeisten Lichtbogens zu ersetzen. Das fadenförmig ausgezogene Plasma des Trenngases selbst bildet dann die heiße Wand, wobei viel größere Energieumsätze und damit höhere mittlere Gastemperaturen als bei Verwendung fester Baustoffe erreicht werden können. Unsere Versuche gingen darauf aus, festzustellen, ob sich mit einer derartigen Vorrichtung überhaupt Trennwirkungen erzielen lassen. Wir haben uns dazu mit den Systemen  $Ar/N_2$  und  $^{20}Ne/^{22}Ne$  etwas eingehender beschäftigt.

### Versuchsanordnung

1. Die Versuchsanordnung ist auf Abb. 1 wiedergegeben. Es wurden 1 m lange Trennrohre R verschiedener Weite verwendet. Durch die Schliffe an den Enden sind 2 mm dicke Eisenelektroden axial eingeführt, so daß der zwischen

hnen brennende Bogen eine definierte Länge hat. Um Überschläge zu verändern, wird die Kühlung des Trennrohrs nicht durch Wasser, sondern durch Tetrachloräthan besorgt, das seinerseits in dem  $^{1}/_{2}$  m entfernten Kühler K mit Leitungswasser rückgekühlt wird. Bald nach dem Einschalten des Lichtbogens serät das Kühlmittel in rasche Zirkulation. Seine Temperatur wird in dem Stutzen A an einem Thermometer abgelesen.

Die Elektroden sind mit der Sekundärseite eines 30 KV-Trafos verbunden, ler bis 1 KW belastbar ist. Er wird primär über einen Variac aus dem 220 Volt-Jetz gespeist, wobei die Leistungsaufnahme gemessen wird. Auf der Sekundärseite wird nur die Stromstärke bestimmt, die bis 28 Milliamp, gesteigert werden cann. Man zündet den Bogen als Glimmentladung bei niederem Gasdruck und rhöht letzteren darauf langsam bis auf den gewünschten Wert. Die Gase beinden sich vorgemischt in den Kolben  $B_1$  und  $B_2$ . Eine Entnahmepipette  $P_u$  ist

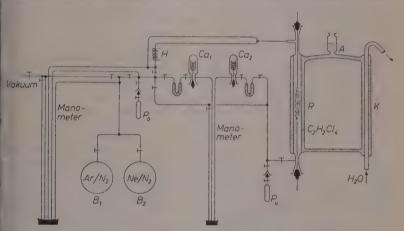


Abb. 1. Anordnung für Versuche mit dem Lichtbogentrennrohr

unmittelbar am unteren geerdeten Ende des Trennrohrs angebracht, während um oberen Ende für die Pipette  $P_o$  aus Isolationsgründen eine längere Leitung vorgesehen sein muß, deren Inhalt unter dem Einfluß einer Konvektionsheizung H dauernd kreist. Die Proben werden im Massenspektrometer analysiert, das nan wegen der verschiedenen Ionisierungsbedingungen der Edelgase und des Stickstoffs mit bekannten Mischungen empirisch eicht. Eine zusätzliche analytische Vorrichtung ist mit  $Ca_1$  und  $Ca_2$  angedeutet. Sie besteht aus Glasohren von 30 cm³ Inhalt, in denen ein eiserner mit Calciumspänen beschickter Tiegel auf einem Dorn sitzt. Ein mit einigen Körnchen Aktivkohle beschicktes U-Rohr gestattet die Gasproben quantitativ in die Calciumrohre zu drücken. Nach Ablesen des anfänglichen Druckes werden die Tiegel induktiv mit einem Hochfrequenzsender auf dunkle Rotglut geheizt. Das Ende der Stickstoffabsorption ist am intensiv gelben Aufleuchten zu erkennen, das überwiegend von der Anregung einer Argonlinie und nur zum geringen Teil von den aus dem

Calcium verdampfenden Natriumspuren herrührt. Nach dem Abkühlen wird das Edelgas in die Pipette abgefüllt. Alle Gasproben dürfen nur aus den kalter Bereichen des Trennrohres entnommen werden, da sonst die Ergebnisse keine eindeutigen Schlüsse zulassen.

2. Um die mittlere Gastemperatur für den Trennrohrabschnitt zu erhalten in dem der Bogen brennt, wurde die Druckänderung einer Argonfüllung ge messen, die beim Abschalten des Bogens eintrat. Der Bogen brannte in einem Rohr von 10 mm Radius und hatte bei zwei Versuchen eine Länge von 60 bzw 30 cm. Unter Berücksichtigung der nicht vom Bogen durchstrichenen Volumins ergaben sich die Mitteltemperaturen zu 1040°K bzw. 1170°K.

Aus der geschätzten Dicke des Plasmafadens (ca. 3 mm) und der Temperatur des Kühlmittels (350°K) ließen sich die effektive Temperatur der Entladungs bahn (~3000°K) und die günstigsten Arbeitsdrucke überschlagen. Danach sollte man am besten einen Rohrdurchmesser von 40 mm bei ~1/3 Atmosphäre benutzen. Unter diesen Bedingungen läßt sich aber nur ein kurzer Boger erhalten, der unruhig brennt und leicht verlöscht, weil die Konvektions geschwindigkeit der Gasfüllung zu groß ist. In engeren Rohren von 12, 15 und 18 mm Durchmesser sind die Verhältnisse hinsichtlich der Form des Bogens und seiner Stabilität viel günstiger. Man erreicht in ihnen reproduzierbare Bedin gungen, wobei der Bogen in der Rohrachse praktisch beliebig lange brennt. Auch eine Verminderung des Druckes wirkt stabilisierend. Die Wahl kleinerer Drucke und engerer Rohre, als es die Trennrohrtheorie verlangt, bedeutet freilich, daf man sich von den optimalen Betriebsbedingungen ganz erheblich entfernt.

3. Anfangs konnte man im Zweifel sein, ob ein derartiger Versuch mit Wechselstrom überhaupt sinnvoll ist, denn die Ionisation im Wechselfeld bewirkt prinzipiell durch Oszillationen der Ionen eine Rückvermischung der Gasinhaltes längs des Bogens. Schätzt man aber aus bekannten Beweglichkeits daten die zur beobachteten Stromleitung nötige Anzahl Gasionen ab, so be kommt man für die Entladungsbahn bei 160 mm Hg nur eine Ionisierung von ca. 10-2%. Damit eine merkliche Rückvermischung eintritt, muß die mittlere Lebensdauer der Ionen in der Größenordnung von 10-4 sec. liegen, was bei einen so hohen Druck ganz unwahrscheinlich ist. Es ist deshalb kaum anzunehmen daß das elektrische Feld überhaupt einen Beitrag zum Gastransport liefert.

## Ergebnisse und Folgerungen

1. Die Leistungsaufnahme der Trennrohre üblicher Bauart ist de Länge ihrer Heizelemente proportional. Beim Lichtbogentrennrohr sollte man erwarten, daß dafür die Länge des Lichtbogens eintritt. Wifanden jedoch, wie Abb. 2 zeigt, daß bei einer konstanten Sekundär stromstärke von 28 Milliamp. die Leistungsaufnahme E annäherne durch die Gleichung von Frölich

$$E = C_1 + C_2 l$$
 mit  $C_1 = 510 \, \text{Watt}$  (1  $C_2 = 6.7 \, \text{Watt/em}$  (l in em)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J. D. Cobine, Gaseous Conductors (1941), New York.

dargestellt wird<sup>2</sup>. Nur der zweite Summand entspricht dem Verhalten der üblichen Trennrohre; er berücksichtigt den radialen Wärmefluß vom Bogen zur Wand. Es fällt auf, daß die Werte für die beiden Edelgas-Stickstoffgemische auf derselben Geraden liegen, obwohl die Wärmeleitfähigkeit des Neons bei Raumtemperatur das 1,9 fache, die des Argons nur das 0,7 fache der von Stickstoff ist. Diese Unterschiede verschwinden jedoch bei unseren Versuchsbedingungen, weil die Energiedissipation überwiegend durch den Stickstoff erfolgt. Dafür ist teils die Anregung seiner Schwingungsenergie, hauptsächlich aber die



Abb. 2. Abhängigkeit der Leistungsaufnahme von der Bogenlänge in 50% igen  $Ar/N_2$  und 50% igen  $Ne/N_2$ -Gemischen; Rohrdurchmesser 20 mm, Druck 195 mm Hg. (Kreuze  $Ar/N_2$ ; Kreise  $Ne/N_2$ )

anomale Wärmeleitfähigkeit von dissoziierenden Stickstoffmolekeln verantwortlich zu machen.

Aus dem linearen Verlauf folgt, daß die Temperatur der Entladungsbahn von der Länge l des Bogens weitgehend unabhängig ist. Die additive Konstante  $C_1$  stellt den Anteil der Energie dar, welcher für die Unterhaltung der Entladung aufgewendet werden muß. Er wird größtenteils abgestrahlt und nur zum kleineren Teil von den Elektroden durch Wärmeleitung abgeführt. In erster Näherung ist der Betrag  $C_1$  von der Bogenlänge unabhängig, da bei den verwendeten Anregungsbedingungen das Volumen des "Plasmas" einigermaßen konstant ist. Diese Feststellung stimmt qualitativ mit den

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Siehe Handbuch der Radiologie Bd. IV, Leipzig 1917, S. 309.

Beobachtungen über das Aussehen des Bogens überein, wenn der Elektrodenabstand verändert wird. Ist der Bogen kurz, so sieht die Entladungsbahn viel dicker aus, als wenn man den Bogen verlängert, wobei er mehr und mehr zu einem immer dünneren Faden ausgezogen wird. Diese Formänderung des Bogens bei einer Abstandsänderung der

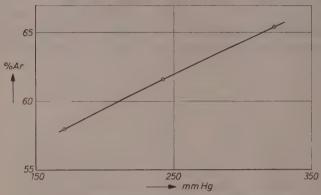


Abb. 3. Druekabhängigkeit der Trennung eines 50% Ar/ 50% N<sub>2</sub>-Gemisches bei einer Bogenlänge von 30,5 cm und einem Rohrdurchmesser von 15 mm

Elektroden ist in der Tat eine merkwürdige und eindrückliche Erscheinung. Für die weitere Beurteilung der Trennvorgänge spielt nur das Glied  $C_2l$  eine Rolle.

2. Auf Abb. 3 ist die Entmischung im System  $Ar/N_2$  in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Sie nimmt in Übereinstimmung mit dem

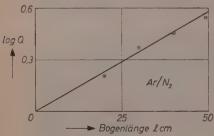


Abb. 4. Trennfaktor für  $Ar/N_2$  in Abhängigkeit von der Bogenlänge; Rohrdurchmesser 20 mm, Betriebsdruck 195 mm Hg

eben Gesagten mit steigendem Druck zu. Denn nach der Trenntheorie ist das Maximum der Entmischung erst bei Drucken erheblich oberhalb von 400 mm Hg zu erwarten.

Abb. 4 und 5 zeigen die Entmischung in Abhängigkeit von der Bogenlänge l in den Systemen  $Ar/N_2$  und  $^{20}Ne/^{22}Ne$ . Nach der Theorie sollte  $lnq=l/l_0$  sein, wobei  $l_0$  die charakteristische Trennlänge

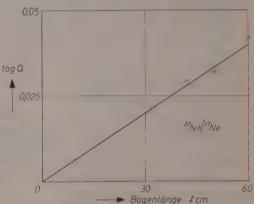
und q der Trennfaktor ist. Letzterer ist für ein Gasgemisch mit den Komponenten  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  definiert durch

$$(\gamma_1/\gamma_2)_{\text{oberes Ende}} / (\gamma_1/\gamma_2)_{\text{unteres Ende}} = q.$$
 (2)

Wir finden  $l_0$  für  $Ar/N_2$  zu 37 cm und für  $^{20}Ne/^{22}Ne$  zu 650 cm.

3. Eine Bestimmung der Einstellzeit war nicht ohne weiteres möglich, weil der Arbeitsdruck von kleinen Drucken her eingestellt

werden mußte. was einige Minuten erforderte. Außerdem mußte man noch 15-20 Minuten vor der Probenahme warten, damit sich der Konvektionskreis an der oberen Pipette mit dem ganzen Gasinhalt ins Gleichgewicht setzen konnte. Die Einstellzeit war jedoch sicher klein. höchstens in der Größenordnung von Minuten. Dies geht aus einer Versuch serie mit  $Ar/N_2$ hervor, bei der wir uns



Abb, 5. Trennfaktor für  $^{20}Ne/^{22}Ne$  in Abhängigkeit von der Bogenlänge; Rohrdurehmesser 20 mm, Betriebsdruck 195 mm Hg

auf die Untersuchung des unteren Endes beschränkten. Schon nach 4 Minuten ist der Endzustand erreicht, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 1

% A	(Ausgangsgemisch 50,0% A)
55,3	Rohrdurchmesser: 15 mm
54,7	Betriebsdruck: 170 mm
55,0	Bogenlänge: 70,5 cm
54,5	1 KW primär; 28 Milliamp.
	sekundär
	55,3 54,7 55,0

4. Die Interpretation der Trenneffekte kann zwanglos durch die Annahme erfolgen, daß es sich um echte Trennrohrwirkungen handelt. Jedenfalls dürften diejenigen Vorgänge keine Rolle spielen, die bei Gleichstromentladungen in Gasmischungen geringe Trennungen

erzeugen³. Gleichstrom bewirkt eine Art von Elektrolyse, wobei sich das Gas mit der kleineren Ionisierungsspannung an der Kathode anreichert. Die Ionisierungsspannungen der Molekeln und Atome isotoper Elemente sind so nahe gleich groß, daß bei ihnen keine Trennung stattfindet. Bei Wasserstoff-Deuteriumgemischen wird allerdings ein Trenneffekt beobachtet. Dieser ist jedoch auf sekundäre Vorgänge, wie die unterschiedliche Rekombinationsgeschwindigkeit der H- und D-Atome und das Auftreten von  $H_3^+$ - und  $D_3^+$ -Ionen zurückzuführen. Er rührt also letzten Endes von dem extremen Massenverhältnis der Wasserstoffatome her, ein Umstand, der bei schwereren Elementen wegfällt. Im Gegensatz dazu trennt die hier beschriebene Anordnung die Neonisotope, bei denen der beim Wasserstoff wirksame, über Atome und Molekeln laufende Mechanismus ohnehin nicht in Frage kommt.

Um jedoch mögliche Fehler durch Gleichstromkomponenten aufzudecken, haben wir noch die Spannungscharakteristik der Gasentladung mit einem Kathodenstrahloszillographen aufgenommen. Es zeigte sich eine nur beim Nulldurchgang infolge der Bogenzündung unwesentlich veränderte Sinuskurve. Demnach fallen alle Gleichstromeffekte mit Sicherheit weg.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Arbeitsbedingungen der beiden Verfahren einander gegenübergestellt (s. Tab. 2, S. 21).

5. Ob sich das Lichtbogentrennrohr praktisch zur Isotopentrennung eignet, müssen weitere Versuche zeigen. Nachteilig ist die relativ geringe Bogenlänge, die bisher erreicht werden konnte, und der zusätzliche Energieverbrauch für die Erzeugung der Entladungsbahn, der in dem Glied  $C_1$  in Gl. (1) zum Ausdruck kommt. Vermutlich lassen sich jedoch große Materialdurchsätze erreichen, wenn es gelingt, den Bogen oberhalb des optimalen Trennrohrdrucks ausreichend zu stabilisieren. Ein offensichtlicher Vorteil besteht darin, daß sich im Plasma isotope Gleichgewichte wie z. B.

$$2^{14}N^{15}N \leftrightharpoons^{14}N_2 + {}^{15}N_2 \tag{3}$$

über die Atome sofort einstellen, wodurch die Trennung in gewissen Konzentrationsbereichen sehr erleichtert wird.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> W. Groth und P. Harteck, Naturwissenschaften 27 (1939) 390; H. D. Beckey und P. Warneck, Z. Naturforsch. 10a (1955) 62, daselbst ältere Literatur.

Tabelle 2. Merkmale der beiden Verfahren zur Gastrennung bei Stromdurchgang

Entladungsart	Angewende- ter Druck- bereich	Trennung nachgewiesen für	Trennung kommt zustande durch	Versuchs- anordnung
Gleichstrom; Glimmentla- dung bis Nieder- druckbogen	0,1 bis 1,5 mm Hg gelegentl. höher	Xenonisotopen: Trennung bei Wasserstoff- Deuterium	spannung; ver- schiedene Re-	Trennung ist unabhängig von der Schwerkraft und erfolgt auch in horizontalen Rohren
Wechselstrom: Hochspan- nungslichtbogen	150 bis 400 mm <i>Hg</i>	Argon-Stick- stoff; Neoniso- tope	Thermodiffusion Trennrohr- wirkung; Plasma dient als heiße Wand	muß vertikal stehen

Das Verfahren ist der Natur der Sache nach auf Gase und Dämpfe beschränkt. Außer den Edelgasen und Stickstoff kommt auch Sauerstoff in Betracht. Ferner ist es denkbar, den Prozeß auf leicht verdampfbare Elemente wie Quecksilber, Cadmium, Zink und die Alkalimetalle auszudehnen.

Die beschriebenen Versuche wurden im März 1954 ausgeführt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

## The Thermal Decomposition of Methylcyclobutane<sup>1</sup>

By

#### M. N. DAS<sup>2</sup> and W. D. WALTERS

With 1 figure

(Received 2. 1. 58)

#### Summary

At 450 °C. in the vapor phase methylcyclobutane decomposes into ethylene and propylene. The calculated first order rate constant was found to undergo no significant change in value over the pressure range from 7 to 417 mm. Addition of propylene, toluene, or nitric oxide did not inhibit the reaction. The results of 10 mm. and 200 mm. experiments at temperatures from 410° to 450°C. gave an activation energy of 61.2  $\pm$  0.5 kcal./mole for the decomposition of methylcyclobutane. The observed first order rate constant may be expressed as  $k=2.4\cdot 10^{15}~{\rm e}^{-61200/RT}~{\rm sec.}^{-1}$ .

In the region 400—450 °C. cyclobutane ³ decomposes homogeneously into two molecules of ethylene, and ethylcyclobutane ⁴ forms one molecule of ethylene and one molecule of 1-butene. Both of these reactions are of first order and do not seem to proceed by a free radical chain mechanism. Further study of the thermal decompositions of other derivatives of cyclobutane was of interest. In the present work the kinetics of the thermal decomposition of methylcyclobutane have been investigated.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> This work was supported by a grant from the Celanese Corporation of America.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Present address: Physical Chemistry Department, Jadavpur University Calcutta, India.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> C. T. GENAUX and W. D. WALTERS, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) **4497**;
C. T. GENAUX, F. KERN and W. D. WALTERS, ibid. **75** (1953) 6196; F. KERN and W. D. WALTERS, Proc. nat. Acad. Sci. USA **38** (1952) 937.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> R. E. Wellman and W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 1542.

### Experimental

## Materials and Apparatus

Three procedures were used for the preparation of methylcyclobutane. The first method involved the hydrogenation of methylene cyclobutane over a Raney nickel catalyst at 50 p.s.i. with the temperature kept below 60°C.5. By a second procedure methylcyclobutane was prepared from cyclobutanecarboxylic acid which was first reduced to cyclobutylcarbinol with lithium aluminium hydride<sup>6</sup>. The carbinol was treated with p-toluenesulfonyl chloride and the resulting toluenesulfonate ester was reduced by lithium aluminium hydride with butyl ether as solvent7. In the third method cyclobutanecarboxylic acid and formic acid were passed over a manganous oxide-zinc oxide catalyst8 at 350-360°C. to form cyclobutanecarboxaldehyde. Methylcyclobutane was prepared from this aldehyde by a Wolff-Kishner reduction as modified by Huang-Minlon<sup>9</sup>. Each sample of methylcyclobutane was subjected to a treatment with concentrated sulfuric acid followed by contact with potassium hydroxide pellets and a low-temperature trapto-trap distillation under vacuum. In the first preparation this treatment was followed by a fractionation in a 75-cm. column with Lecky-Ewell packing. The second fraction designated as AII was used for rate studies. The other fractions were combined, again given the treatment described above, and re-fractionated at a reflux ratio of 10:1. The third fraction BIII was employed for kinetic measurements. In the second preparation the methylcyclobutane was fractionated in a small column with Podbielniak Heligrid packing and the second fraction CII was used. In the third preparation the methylcyclobutane was fractionated in the small Podbielniak column prior to the chemical treatment described above. The second and fifth fractions, designated as DII and DV. were used.

Each of the fractions AII, BIII, and CII, which were used without further treatment, had a boiling range not exceeding 0.3 °C. and an average boiling point lying within the region 36—37 °C. for a barometric

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> J. M. Derfer, K. W. Greenlee and C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 175.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> R. F. Nystrom and W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 69 (1947) 2548.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> R. S. Tipson, J. org. Chemistry 9 (1944) 235; H. Schmid and P. Karrer, Helv. chim. Acta 32 (1949) 1371.

<sup>8</sup> N. ZELINSKY and E. RJACHINA, Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924) 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 68 (1946) 2487.

pressure of 750  $\pm$  3 mm. The infrared absorption curves which were obtained for samples AII, BIII, CII, and DII (treated with sulfuric acid) were essentially identical and similar to a published curve <sup>10</sup>. In certain experiments various additional chemical treatments, as will be indicated later, were given to the samples in order to remove any undetected impurities which might be present.

Propylene (99.5%) from the Ohio Chemical and Surgical Equipment Co. was subjected to repeated degassing before use. Nitric oxide (98%) from the Matheson Co. was purified by two distillations from -160% to -196%C. Toluene (analytical reagent grade) was dried over anhydrous calcium sulfate.

Most of the experiments were conducted in a cylindrical 500-ml. Pyrex glass reaction bulb with a thermocouple well at its center. Temperatures were measured with a standardized platinum, platinum-13%, rhodium thermocouple attached to a Model E-3040 potentiometer manufactured by the Gray Instrument Co. and calibrated by the U.S. National Bureau of Standards. As a test of the homogeneity of the reaction, experiments were performed in (1) a 440-ml. Pyrex glass vessel packed with thin-walled Pyrex tubes and (2) a 315-ml. Pyrex glass bulb with the inner walls coated with potassium chloride. Pressures in the range 5—20 mm, were measured with a 20 mm, bore mercury manometer read with a cathetometer. Higher pressures were read with a 3-mm, bore mercury manometer. For experiments below 2 mm, a 12-liter reaction vessel was used and pressures were measured with a McLeod gage.

#### Products of the Reaction

Preliminary experiments showed that the principal reaction products are condensable at  $-196^{\circ}$ C. In a number of subsequent experiments the non-condensable gases formed during the first half of the decomposition at  $450^{\circ}$  averaged less than 1% of the reaction products. By separation of the products into two fractions, volatile at -139%C, and -78%C, and subsequent measurement of the infrared absorption of the fractions it was observed that ethylene and propylene are the main constituents. For the quantitative analyses the temperature of removal of the second fraction was changed to -112%C. A mass

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> J. M. DERFER, E. E. PICKETT and C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 2482.

pectrometric analysis <sup>11</sup> of the -139° fraction from the first experinent listed in Table 1 gave the following percentage composition: thylene, 93.9; ethane, 0.3; propylene, 5.4; hydrogen, 0.4; other onstituents, < 0.1. The mass spectrometric analysis (in percent) of he -112° fraction was: ethylene, 0.3; ethane, 0.1; propylene, 98.2; cetylene, 0.4; hydrogen, 0.6; methylcyclobutane, 0.4. These analyses adicate that almost the only reaction which occurs during the first valf of the decomposition is the following:

$$\begin{array}{cccc} CH_3-CH&-CH_2&CH_3-CH&=CH_2\\ & & & \\ & & CH_2-CH_2&CH_2&=CH_2 \end{array} \tag{1}$$

If the decomposition proceeds entirely by reaction (1), the pressure nerease,  $\Delta P$ , in a constant volume system should equal onehalf of the um of the pressures of ethylene and propylene formed. Table 1 ummarizes the experiments which were performed to ascertain whether this is the case.

Pable 1. Comparison of the Pressure Increase with the Amounts of Products

Formed During the Decomposition of Methylcyclobutane at 450°C

	Initial Pressure	ΔP	Products Formed, mm.		
	mm.	mm.	$C_2H_4$	$C_3H_6$	$C_2H_4 + C_3H_6$
ī	17.1	6.45	6.5a	6.2ª	12.7a
	18.2	6.4	_		12.1b
	15.2	5.7			11.3c
	49.1	30.6		_	60.3b

a Mass spectrometric analysis.

n agreement with equation (1) the values shown in column 5 are almost twice those shown in column 2. Moreover, in the first experiment listed in Table 1 the pressure increase,  $\Delta P$ , is quite close to the pressure of ethylene or propylene, as would be expected from equation 1). Experiments with initial pressures of 0.1 to 1.3 mm. at  $420-430^{\circ}$  C, which were allowed to proceed overnight indicated that the ratio of the

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Amount absorbed from the  $-139^\circ$  fraction in activated (0.6%  $Ag_2 NO_4$ ) ulfuric acid plus the amount absorbed from the  $-112^\circ$  fraction in  $87^\circ_{-0}$  sulfuric acid

c Total of the -139° and the -112° fractions.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Performed by the Consolidated Electrodynamics Corp., Pasadena, Jalifornia.

final pressure to the initial pressure  $(P_{\infty}/P_0)$  is nearly 2, thereby giving additional evidence for the formation of two molecules of product from one molecule of methylcyclobutane.

#### Results

#### Pressure-time Curve and Order of the Reaction

Since the data given above showed that the pressure increas would give a satisfactory measure of the amount of reaction, the decomposition of methylcyclobutane in an essentially constant volume system was followed by the measurement of the total pressure. Th slope of the pressure-time curve was a maximum at the start of the reaction and decreased during the course of the reaction in an appa rently first order manner. On the basis of the analytical results and equation (1), the quantity  $(2 P_0 - P_t)$  should represent the pressure of the undecomposed methylcyclobutane.  $P_0$  is the initial pressure of methylcyclobutane and  $P_t$  is the total pressure at time t. Plots of log  $(2 P_0 - P_t)$  against time were prepared for experiments at 450 °C. with initial pressures of 10 mm. and 211 mm. carried to about 60% and 80% decomposition, respectively. A linear relationship was observed until a least 60% reaction, indicating that the initial decomposition of methylcyclobutane into ethylene and propylene is a first order reaction The times for 25% and 50% decomposition could be obtained from th pressure-time curves (after correction for the "dead-space" outside th heated reaction vessel). The ratio of the half-time to the quarter-tim  $(t_0^1/t_1^1)$  was computed for fourteen experiments in the pressure range 8-15 mm. and the average value was found to be 2.43, which agree well with the value of 2.41 for a first order reaction. For twenty significant experiments which included both low and high pressures the average value of the ratio was 2.44.

In view of the first order character of the reaction, the quarter times obtained from the pressure-time curves (corrected for dead space) were used in the first order rate expression in order to secur the values of the rate constants. The results from typical experiment performed at 450°C. with initial pressures from 6.9 mm. to 417 mm are summarized in Table 2. These data show that the first order rate constant does not change significantly in value over a 60-fold in crease in initial pressure. This finding provides evidence for the first order behavior of the decomposition. In the experiments shown in

Table 2, as well as in other experiments, the possibility that a small amount of impurity might be influencing the rate of reaction was investigated. The rates were measured for samples of methylcyclobutane prepared in different ways and treated with various reagents. No appreciable differences were observed in the rates for different samples.

Table 2. Re	ate of Thermal	Decomposition of	Methylcyclobutane
at	Various Initia	l Pressures at 450.	$0\pm0.2^{\circ}C$

$P_{0}$ mm	104 k sec1	Sample <sup>1</sup>	$P_0$ mm.	$10^4 k$ $ m sec.^{-1}$	Sample <sup>1</sup>
6.9	7.6	B-III	45	8.0	C-II(a)
8.6	7.9	B-III	87	7.6	D-II (c, d)
9.6	7.7	B-III	92	7.9	D-II(c, d)
10.4	7.9	C-II(a)	106	7.5	D-V(c, d)
10.9	8.0	C-II(a)	211	7.8	C-II
11.2	8.0	C-II(a)	225	7.6	A-II(d)
11.8	7.8	A-II (a)	388	7.6	A-II(d)
12.8	8.1	A-II (b, d)	417	7.7	C-II
18.2	8.0	C-II(a)			

 $<sup>^1</sup>$  Letters in parentheses indicate the treatments of methylcyclobutane prior to decomposition: a contact with freshly distilled sodium; b concd.  $H_2SO_4$  containing 0.6%  $Ag_2SO_4$ ; c concd.  $H_2SO_4$ ; d KOH pellets followed by distillation from a trap at  $-40^{\circ}$  to  $-50^{\circ}\mathrm{C}$ .

In order to find out about the behavior of the reaction at lower pressures, preliminary experiments were performed at  $420\,^{\circ}$  and  $430\,^{\circ}$  C. with initial pressures of 0.1 to 1.9 mm. The first order rate constants at pressures near 1 mm. were not far different from the value in the 10-200 mm. region at the same temperature; the observed decrease did not average more than  $10\,\%$ . At initial pressures near 0.1 mm. the rate constant decreased probably not more than  $\sim 20\,\%$  below the value for pressures above 10 mm. Thus, the fall-off in the first order rate constant occurs at a lower pressure for methylcyclobutane than for cyclobutane<sup>3</sup>.

## Homogeneity of the Reaction

In order to find out whether the decomposition of methylcyclobutane occurs as a homogeneous reaction, the rate of pressure increase in a vessel packed with thin-walled Pyrex glass tubes was compared with the rate in the unpacked vessel at 450°C. Two series of experiments with initial pressures near 10 mm. and 15 mm. were carried out in the packed vessel which had a surface to volume ratio 34 times as large as the surface to volume ratio of the unpacked vessel. The last column of Table 3 shows the ratio of the average rate constant  $(k_s)$  for the experiments in the vessel with altered surface to the rate constant (k) in the normal unpacked vessel. The fact that even for a large increase in surface the value of the ratio in each case is close to 1.0 indicates that in the unpacked vessel almost all of the decomposition takes place in the vapor phase. That the nature of the decomposition probably is not changed in the packed bulb was indicated by the observation that for a 9.7 mm, experiment carried to almost 13 half-lives at  $450\,^{\circ}\mathrm{C}$ , the final pressure was 1.97 times the

Table 3. Effect of Surface on the Decomposition of Methylcyclobutane at  $450\,^{\circ}C$ 

Init. Press. $P_{0}$	Number of experiments averaged	Type of reaction vessel	$k_s/k^1$
10 ± 1 mm.	5 <sup>2</sup>	Packed. S/V was 34	1.00
15 ± 1 mm.	62	times that of the un- packed bulb	0.98
160 — 219 mm.	22	Unpacked. KCl-coated	1.05

 $<sup>^1</sup>$   $k_s$  is the average rate constant in the reaction vessel with altered surface. k is the average rate constant in the normal unpacked vessel.

initial pressure. As another test of homogeneity, experiments were performed in an unpacked reaction bulb in which the walls were coated with potassium chloride. Since the rate in the KCl-coated bulb probably does not differ from the rate in the normal reaction bulb by an amount greater than the expected experimental error, there is no evidence that a surface reaction plays an important role in the decomposition.

## Activation Energy

For the purpose of determining the activation energy of the reaction three series of experiments were performed at the following temperatures: 410°, 420°, 430°, 440°, and 450°C. In two series of experiments the initial pressure was usually in the neighborhood of 10–12 mm., and in the third series of experiments initial pressures near 200 mm.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Compared with the following number of experiments in the normal unpacked vessel (in the order indicated): 9, 4, and 2.

were ordinarily used. For each series of experiments the first order ate constants were evaluated from the quarter-times of the pressure-time curves, and the logarithm of the rate constant was plotted against the reciprocal of the absolute temperature. To compute the activation energy from the three series of experiments the following procedures

were employed: By inspecion the best straight lines
were drawn through the
experimental points and
the slopes of the lines
measured. The slope of the
ine for the experiments
near 200 mm. was computad also by the method of
east squares. The values
obtained from the three
series of measurements were
found to be in agreement
with an activation energy
of 61.2 + 0.5 kcal,/mole.

In order to summarize the data the experimental values of  $\log k$  obtained in the three series of experiments have been plotted against 1/T on a single graph which is shown in Fig. 1. As discussed in the section—concerning—the order of the reaction, the

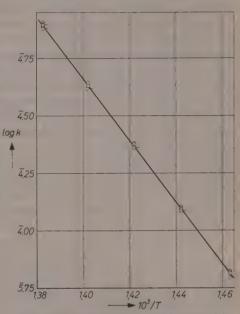


Fig. 1. Change in the rate of decomposition of methylcyclobutane with temperature. Circles with horizontal lines represent ~200 mm. experiments; other circles, ~10 mm. experiments

first order rate constant does not change to a significant extent between pressures of 10 and 200 mm. The rate constant shown for the 10 mm. experiments in Fig. 1 usually is slightly higher than the rate constant at 200 mm. The difference probably arises from the experimental errors since two different types of apparatus were used for pressure measurement and there is some uncertainty in the correction for dead space.

By the use of the observed activation energy the frequency factor has been calculated from the measured rate constants for experiments at

different temperatures and pressures. On the basis of these calculations it has been found that the rate constant for the decomposition of methylcyclobutane may be expressed as:

$$k = 2.4 \cdot 10^{15} e^{-61200/RT} \text{ sec.}^{-1}$$
.

Decomposition in the Presence of Added Substances.

Since various free radical chain decompositions can be inhibited by the addition of nitric oxide, propylene, or toluene <sup>12</sup> the rate of the decomposition of methylcyclobutane at 450 °C. in the presence of such substances was measured, and the results are shown in Table 4 If the first order rate constants in the last column of Table 4 are compared with the rate constants from similar experiments in Table 2 (without added substances), it appears that there has been no appreciable inhibition of the decomposition. Moreover, the values for the rate constants in Table 4 are within the expected experimental error of the average value (7.75 · 10<sup>-4</sup> sec.<sup>-1</sup>) obtained for fifteen experiments at 450 °C. with initial pressures of pure methylcyclobutane from 7 to 417 mm. From these observations it can be concluded that the decomposition of methylcyclobutane probably does not proceed

Table 4. Influence of Added Substances upon the Rate of D	Decomposition				
of Methylcyclobutane at 450°C					

$P_0 C_5 H_{10} \ \mathrm{mm}.$	Sample <sup>1</sup>	Added Substance	P <sup>2</sup> <sub>A.S.</sub> mm.	$10^4 k$ sec. <sup>-1</sup>
8.4	C-II(a)	Propylene	5.5	8.0
10.6	C-II(a)	Propylene	5.6	7.9
10.5	C-II(a)	Nitric oxide	0.14	7.9
10.23	A-II (a)	Toluene	5.53	7.8
114	C-II	Toluene	20	7.8
189	A-II(d)	Propylene	90	7.2
230	C-II	Propylene	100	7.7
290	A-II(d)	Nitric oxide	1	7.5

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> For the sample designations see the Experimental section and Table 2

 $<sup>^{2}</sup>$   $P_{A.S.}$  means the pressure of the added substance.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Average of two experiments.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> L. A. K. STAVELEY and C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 154 (1936) 335; F. O. RICE and O. L. POLLY, J. chem. Physics 6 (1938) 273; M. SZWARC, ibid., 17 (1949) 431.

by a chain mechanism which involves free radicals, at least not free adicals which can react readily with nitric oxide, propylene, or toluene.

In connection with a consideration of the mechanism another series of experiments was undertaken. If the presence of a small amount of a decomposing compound results in the acceleration of the decomposition of a second compound, a possible explanation is that free adicals are produced in the thermal decomposition of the first combound. For this reason experiments were performed at 450°C, with ~ 240 mm. dimethyl ether to which at least 4% methylcyclobutane was added. Although methylcyclobutane ordinarily decomposes under the conditions used, no acceleration of the decomposition of dimethyl ther was indicated by the pressure measurements. (Likewise ethylevelobutane did not yield a faster decomposition of dimethyl ether.) However, as expected from earlier work 13, it was possible to accelerate he decomposition of dimethyl ether very markedly at 450°C. by the addition of 3-4% ethylene oxide, which yields free radicals. The ailure of decomposing methylcyclobutane to sensitize the decomposiion of dimethyl ether may be due to the fact that free radicals either are not present in the decomposition of methylcyclobutane or are of type which can not react with dimethyl ether with sufficent rapidity to be detected.

## Comparison of the Rates for Methylcyclobutane and Ethylcyclobutane

In a study reported earlier  $^4$  it was observed that the rate constant for the decomposition of ethylcyclobutane at  $450\,^{\circ}$ C. is  $25\,\%$  to  $30\,\%$  arger than that for cyclobutane. As a result of the present work the rate of the methyl-substituted cyclobutane may be compared with that of the ethyl derivative. Comparison of the values at  $450\,^{\circ}$ C. for pressures above 7 mm. indicated that methylcyclobutane decomposes about  $17\,\%$  faster than ethylcyclobutane. When the rate constants at  $420\,^{\circ}$ ,  $430\,^{\circ}$ , and  $440\,^{\circ}$ C. were compared, the rate constant for the methyl compound was found to be slightly greater than that for the ethyl compound at each temperature, averaging  $18\,\pm\,2\,\%$  higher. In an attempt to make sure that the small observed difference in the rate constants was not due to a difference in the apparatus used, several groups of experiments were performed for the comparison of

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> C. J. M. FLETCHER and G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 2135.

the compounds under similar conditions in the same apparatus <sup>14</sup>. For these experiments at 160-260 mm, two Pyrex reaction bulbs and one KCl-coated reaction vessel were used. In each case the rate of pyrolysis of methylcyclobutane at  $450\,^{\circ}$ C, was somewhat faster (17  $\pm$   $4\,^{\circ}$ ) than the rate for ethylcyclobutane.

#### Discussion

The experimental data have given evidence that the thermal decomposition of methylcyclobutane yields ethylene and propylene in a homogeneous, first order reaction. Since the lack of inhibition by propylene, toluene, and nitric oxide indicates the absence of chain processes involving free radicals, the decomposition of methylcyclobutane appears to be a unimolecular reaction. The type of decomposition and the observed kinetics for methylcyclobutane are quite similar to those reported already for cyclobutane<sup>3</sup> and ethylcyclobutane<sup>4</sup>. The activation energy measured for the decomposition of methylcyclobutane (61.2 + 0.5 kcal./mole) is close to value of 62 + 1 kcal./mole found for ethylcyclobutane. Any difference in the activation energies is sufficiently small that it is essentially within the experimental error of the measurement. If the greater rate of decomposition for methylcyclobutane mentioned in the previous section were the result of a decrease in activation energy without a change in the frequency factor. the increase in rate could be produced by an activation energy decrease of approximately 0.2 kcal./mole. The cause of the small differences in the rates for cyclobutane, methylcyclobutane, and ethylcyclobutane has not been established, but it is hoped that additional studies. particularly with other alkyl-substituted cyclobutanes, will provide information on this matter. In such investigations consideration will be given to the possibility that differences in the amounts of hyperconjugation in the activated complexes may be partly responsible for the observed effects.

When the experimental frequency factor  $(2.4\cdot 10^{+15}~{\rm sec.^{-1}})$  for the methylcyclobutane reaction is set equal to z e (kT/h)  $e^{-JS^*/R}$ , the entropy of activation  $(\Delta S^*)$  at 450 °C. can be calculated if the transmission coefficient z is assumed to be unity <sup>15</sup>. In this manner an en-

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Some of the experiments were performed by R. E. Wellman and S. Kellner in this laboratory.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Book Co., New York 1941, p. 295.

tropy of activation of +8.1 cal./deg.mole is obtained and this value is almost the same as that computed for the entropy of activation for the decomposition of ethylcyclobutane (+8.9 cal./deg.mole). A unimolecular ring cleavage of methylcyclobutane would be expected to involve an activated complex with an entropy greater than that of the reactant.

# Acknowledgment

The authors wish to thank the Celanese Corporation of America for financial support and Mr. CARL WHITEMAN for his assistance in making the infrared absorption measurements and the least squares calculation.

Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, New York

# Regelmäßigkeiten in den Absorptionsspektren von Aryl-Alkaliamiden und anderen einfach substituierten Aromaten

Von

E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 1. 58)

Die ultravioletten Absorptionsspektren einer Reihe von Aryl-Alkaliamiden werden wiedergegeben und diskutiert. Die Gruppen -NHLi, -NHNa und -NHK ergeben starke Veränderungen in Lage, Intensität und Struktur der einzelnen Absorptionsgebiete der Grundkohlenwasserstoffe und erweisen sich so als außergewöhnlich starke Auxochrome. Diese Wirkung beruht auf den starken Elektrondonatoreigenschaften dieser Gruppen, die diejenige der OH-und  $NH_2$ -Gruppen wesentlich übertrifft. Die Stärke der auxochromen Wirkungen wächst in allen Fällen in der Reihe -OH,  $-NH_2$ , -NHLi, -NHNa, -NHK,  $-NH^-$ , doch unterscheidet sie sich wesentlich bei den einzelnen Absorptionsgebieten der verschiedenen Aromaten. Die darin zum Ausdruck kommende verschiedene Empfindlichkeit dieser Absorptionsgebiete gegenüber Substitution läßt sich durch die verschiedene Art der zugehörigen Elektronenanregungszustände begründen.

# Problemstellung

Über die Veränderung der ultravioletten Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Substituenten liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Die beobachteten Veränderungen in Lage und Intensität der einzelnen Absorptionsgebiete lassen sich qualitativ als induktive und elektromere Wirkungen der Substituenten deuten. Bei verhältnismäßig schwach wirksamen Substituenten, wie der Methylgruppe und den Halogenen, bestehen einfache, auch theoretisch verständliche Regelmäßigkeiten 1-7. Es ist aber auch von Interesse,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. CONRAD-BILLROTH, Z. phys. Chem., Abt. B 25 (1934) 139; 33 (1936) 133.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A. L. Sklar, J. chem. Physics 10 (1942) 135.

 $<sup>^{3}</sup>$  Th. Förster, Z. Naturforsch. 2a (1947) 149.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> J. R. Platt, J. chem. Physics 19 (1951) 101, 263.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> H. Sponer, J. chem. Physics **22** (1953) 235.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> D. Peters, J. chem. Soc. [London] 1957, 646, 1993, 4182.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> H. Ch. Wolf, Z. Naturforsch. 10a (1955) 270.

etwaige Regelmäßigkeiten bei stärker wirksamen Substituenten aufzufinden.

Unter den geläufigen Substituenten sind dies die Gruppen -OH,  $-O^-$  und  $-NH_2$ . Diese Gruppen werden häufig als Aux ochrome bezeichnet, weil sie, ohne selbst wesentliche neue Absorptionsgebiete hervorzurufen, die in den unsubstituierten aromatischen Verbindungen vorhandenen Absorptionsgebiete beträchtlich verändern, wobei diese in der Regel unter Intensitätserhöhung zu längeren Wellen (bathochrom) verschoben werden. Diese Veränderungen kommen im wesentlichen durch die Beteiligung der an den Substituenten vorhandenen nichtbindenden (einsamen) Elektronenpaare am  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Kerns, also durch elektromere Wirkung, zustande. Wir wollen hier allgemein solche Substituenten kurz als Auxoehrome bezeichnen, obwohl sie in einzelnen Fällen auch Absorptionsgebiete zu kürzeren Wellen (hypsochrom) verschieben oder deren Intensität verringern.

Die auxochrome Wirksamkeit eines Substituenten ist um so größer, je schwächer seine einsamen Elektronenpaare gebunden sind. Sie wächst also mit abnehmendem Ionisierungspotential oder mit zunehmender Fähigkeit des Substituenten, als Elektrondonator zu wirken. Innerhalb einer Zeile des periodischen Systems nimmt daher die auxochrome Wirksamkeit mit zunehmender Kernladungszahl ab, während sie durch freie negative Ladungen an den betreffenden Substituenten erhöht wird. Auf diese Weise erklärt sich die allgemein beobachtete Zunahme der auxochromen Wirkungen von -OH zu  $-NH_2$  und von -OH zu  $-O^-$ .

Hiernach ist zu erwarten, daß die Gruppe  $-NH^-$  noch stärkere auxochrome Wirkungen als die bereits betrachteten Substituenten ausübt. Daß dies der Fall ist, zeigen bereits die Fluoreszenzspektren aromatischer Amine in alkalisch wäßrigen Lösungen. Man beobachtet hier ein längerwelliges Fluoreszenzspektrum, dessen Träger das durch Protonenabspaltung aus dem angeregten Arylaminmolekül  $R-NH_2$  gebildete angeregte Arylamid $ion\ R-NH^-$  ist³. Auch die Absorptionsspektren dieser Ionen, die man z. B. in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von Alkaliamiden erhält, liegen bei längeren Wellen als die der zugehörigen Amine³. In einer vorangegangenen Veröffentlichung wurde

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Th. Förster, Naturwissenschaften 36 (1949) 189; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54 (1950) 42, 531.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> E. Bonitz und Th. Förster, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1957) 137.

außerdem gezeigt, daß auch die in den Molekülen undissoziierter Arylalkaliamide wie R-NHK vorliegenden Substituenten starke auxochrome Wirkungen ergeben. Über die Spektren solcher Verbindungen liegt jetzt ein größeres Material vor, das einen Vergleich mit den Spektren anderer substituierter und unsubstituierter Aromaten ermöglicht.

Die Darstellung der Verbindungen und die Messung der Spektren erfolgte nach den bereits früher 10 benutzten Methoden unter geringen Abänderungen, über die in einer späteren Veröffentlichung von Döller und Renner im einzelnen berichtet werden soll. In sämtlichen Fällen wurde Diäthyläther als Lösungsmittel benutzt. Die zum Vergleich herangezogenen Spektren der Amine sind ebenfalls von uns gemessen worden, während die Spektren der Oxyverbindungen und der unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe der Literatur entnommen sind. Die Spektren sind als Funktionen der Wellenzahlen in Kilo-Kayser (kK) angegeben (1 kK = 1000 cm<sup>-1</sup>).

## Ergebnisse

Die einzelnen Absorptionsgebiete der Grundkohlenwasserstoffe sind dabei in der von Klevens und Platt<sup>11, 12</sup> eingeführten Weise mit  $L_a$ ,  $L_b$ ,  $B_a$ ,  $B_b$  bezeichnet. Wir verwenden diese Bezeichnungen auch für die Absorptionsgebiete der substituierten Aromaten, soweit eine einigermaßen sichere Zuordnung zu den Absorptionsgebieten der Grundkohlenwasserstoffe möglich ist. Eine Bezeichnung mit B ist so zu verstehen, daß eine weitergehende Zuordnung der einzelnen Absorptionsgebiete zu  $B_a$  oder  $B_b$  des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs nicht getroffen werden kann.

Die in Abb. 1 dargestellten Spektren einfach substituierter Benzole zeigen in der Reihe R-H, R-OH,  $R-NH_2$ , R-NHNa, R-NHK eine zunehmende Verschiebung sämtlicher Absorptionsgebiete zu geringeren Wellenzahlen. Das Absorptionsgebiet  $L_b$  gewinnt dabei wesentlich an Intensität, jedoch ist diese Intensitätserhöhung bereits mit der Einführung der OH-Gruppe beendet, obwohl die folgenden Substituenten der Reihe dieses Absorptionsgebiet noch wesentlich stärker zu geringeren Wellenzahlen verschieben. Bei dem Absorptionsgebiet  $L_a$  scheint die Intensität annähernd konstant zu bleiben, doch

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> TH. FÖRSTER und H. RENNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61 (1957) 340.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> H. B. KLEVENS und J. R. PLATT, J. chem. Physics 17 (1949) 470.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> J. R. Platt, J. chem. Physics 17 (1949) 482.

ist dies wegen seiner Überdeckung mit dem folgenden Absorptionsgebiet in Benzol und Phenol nicht sicher festzustellen.

In Abb. 2 sind die Spektren der 2-Naphthaline wiedergegeben. Auch in dieser Reihe nehmen die Veränderungen der einzelnen Absorptionsgebiete in der bereits bei den Benzolderivaten festgestellten

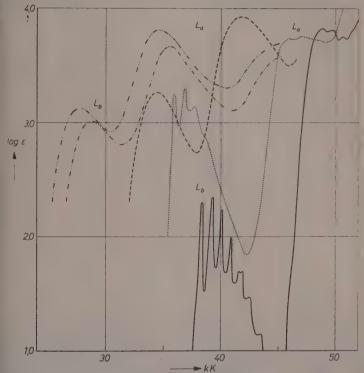


Abb. 1. Absorptionsspektren von Benzol in Heptan<sup>13</sup> —; Phenol in Heptan<sup>13</sup> ·····; Anilin in Diäthyläther — —; Natriumanilid in Diäthyläther ----; Kaliumanilid in Diäthyläther ------

Folge zu. Das Spektrum des hier ebenfalls untersuchten Naphthalin-2-Lithiumamids ordnet sich bezüglich der Lagen und Intensitäten sämtlicher Absorptionsgebiete zwischen die Spektren des 2-Naphthylamins und des Naphthalin-2-Natriumamids ein. Die Erhöhung der

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> H. B. Klevens und I. R. Platt, Techn. Report 1953—1955, Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Univ. Chicago.

Intensität des Absorptionsgebietes  $L_b$  ist auch hier bereits mit der Einführung der OH-Gruppe beendet, während die folgenden Substituenten der Reihe nur eine beträchtliche Verschiebung der Absorption zu geringeren Wellenzahlen bei gleichbleibender Intensität ergeben. Bemerkenswert ist das Verhalten des Absorptionsgebietes  $L_a$ , das durch

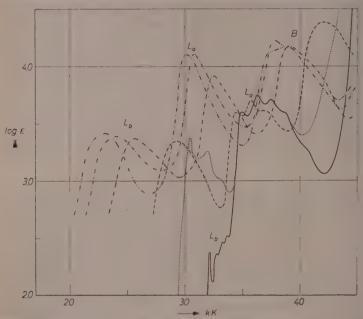


Abb. 2. Absorptionsspektren von Naphthalin in Äthylalkohol $^{14}$  ——; 2-Oxynaphthalin in Cyclohexan $^{14}$  ······ (Das Absorptionsgebiet  $L_a$  fällt nahezu mit dem von Naphthalin zusammen); 2-Aminonaphthalin in Diäthyläther — ——; Naphthalin-2-Lithiumamid in Diäthyläther — Naphthalin-2-Natriumamid in Diäthyläther — Naphthalin-2-Kaliumamid in Diäthyläther — ...

Substitution der OH- und der  $NH_2$ -Gruppe in Lage und Intensität nur wenig verändert und erst durch die stärker auxochromen Gruppen -NHLi, -NHK und -NHNa erheblich zu geringeren Wellenzahlen verschoben wird. Diese Verschiebung ist von einem Verlust der Schwingungsstruktur und einer starken Erhöhung der Maximalextinktion begleitet. Auch die integrale Intensität nimmt dabei trotz der

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, Ultraviolett Spectra of Aromatic Compounds. Chapman and Hall, London 1951.

Verringerung der Halbwertsbreite zu. Umgekehrt ist bei dem folgenden Absorptionsgebiet  $B(B_{h}?)$ , das in dieser Reihe deutlich verfolgt werden kann, die Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen mit einer merklichen Verringerung der Intensität verbunden.

Abb. 3 gibt die Spektren der 1-Naphthaline wieder. Das Absorptionsgebiet  $L_h$  ist auch hier noch beim Naphthol erkennbar, während

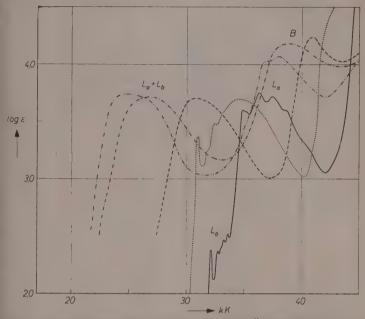


Abb. 3. Absorptionsspektren von Naphthalin in Äthylalkohol<sup>14</sup> ----; 1-Oxynaphthalin in Cyclohexan<sup>14</sup> .....; 1-Aminonaphthalin in Diäthyläther ---; Naphthalin-1-Lithiumamid in Diäthyläther ---; Naphthalin-1-Natriumamid in Diäthyläther ----

es beim Naphthylamin und dessen Alkaliamiden von dem stärker verschobenen Absorptionsgebiet  $L_a$  völlig überdeckt wird. Dieses behält dabei seine Intensität annähernd bei, während das folgende Absorptionsgebiet B erheblich schwächer wird.

Besonders interessant sind die Veränderungen in den Spektren der 4-Pyrene (Abb. 4). Die Veränderung des Absorptionsgebiets  $L_b$  entspricht derjenigen in den Reihen der substituierten Benzole und der 2-Naphthaline. Dagegen bleibt das Absorptionsgebiet  $L_a$  in Lage, Intensität

und Struktur fast ungeändert, bis es schließlich bei den Alkaliamiden unter dem folgenden Absorptionsgebiet B nahezu verschwindet.

In der Reihe der 3-Pyrene (Abb. 5) überdecken sich die Absorptionsgebiete  $L_a$  und  $L_b$  bei 3-Oxypyren und 3-Aminopyren, sind aber

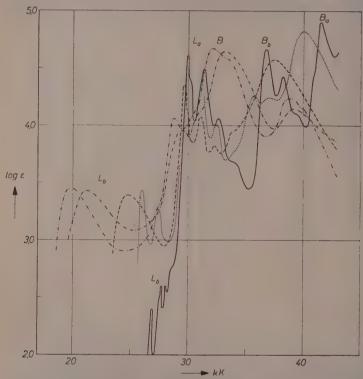


Abb. 4. Absorptionsspektren von Pyren in Äthylalkohol<sup>14</sup> —; 4-Oxypyren in Äthylalkohol<sup>14</sup> ······ (Das Absorptionsgebiet  $L_a$  fällt nahezu mit dem von Pyren zusammen); 4-Aminopyren in Diäthyläther ----; Pyren-4-Lithiumamid in Diäthyläther -----; Pyren-4-Natriumamid in Diäthyläther -----

in den anderen Spektren wieder getrennt. Da das erste Absorptionsgebiet etwa die gleiche Intensität wie  $L_a$  von Pyren besitzt, sollte es wohl diesem zugeordnet werden, so weit eine solche Zuordnung aus den weiter unten angegebenen Gründen überhaupt sinnvoll ist. Es ist bemerkenswert, daß die folgenden Absorptionsgebiete wesentlich schwächer als die des unsubstituierten Pyrens sind.

In Anthracen ist bekanntlich das schwache Absorptionsgebiet  $L_{h}$ von dem stärkeren des Übergangs L, völlig überdeckt<sup>11</sup>. Wie jedoch us Abb. 6 hervorgeht, sind diese Absorptionsgebiete bereits bei 2-Aminoanthracen wieder getrennt, wobei das zweite Absorptions-

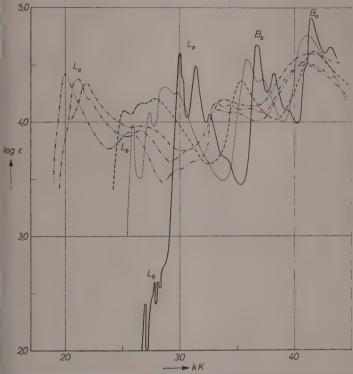


Abb. 5. Absorptionsspektren von Pyren in Äthylalkohol<sup>14</sup> ----; 3-Oxypyren a Äthylalkohol .....; 3-Aminopyren in Diäthyläther — — ; Pyren-3-Lithiummid in Diäthyläther ---; Pyren-3-Natriumamid in Diäthyläther ----; Pyren-3-Kaliumamid in Diäthyläther ------

gebiet aus dem ähnlich strukturierten Absorptionsgebiet  $L_a$  des Anhracens hervorzugehen scheint. Bei den 1-Anthracenen, deren Spekren hier nicht wiedergegeben sind, ergibt die NH2-Gruppe noch keine Trennung dieser beiden Absorptionsgebiete, wohl aber die stärker uxochrome Gruppe -NHNa.

Die vorstehende Diskussion der in den Abb. 1-6 wiedergegebenen Spektren zeigt, daß sämtliche erkennbaren Absorptionsgebiete der substituierten Aromaten aus Absorptionsgebieten der Grundkohlen wasserstoffe hervorgehen, wenn auch eine eindeutige Zuordnung nich in allen Fällen getroffen werden kann. Zusätzliche Absorptionsgebiete sind auch bei stark auxochromen Substituenten in dem betrachtete

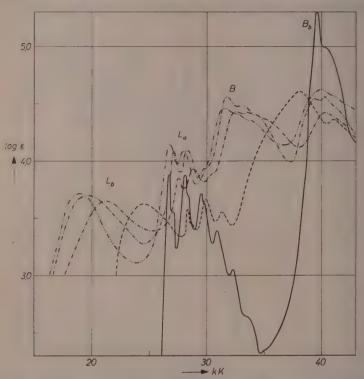


Abb. 6. Absorptionsspektren von Anthracen in Cyclohexan<sup>14</sup> ——; 2-Aminoanthracen in Diäthyläther ———; Anthracen-2-Lithiumamid in Diäthyläther ———; Anthracen-2-Natriumamid in Diäthyläther ———; Anthracen-2-Kaliumamid in Diäthyläther ————;

Spektralbereich nicht nachweisbar. Die Absorptionsgebiete gehen au denjenigen der Grundkohlenwasserstoffe durch Veränderungen in Lage Intensität und Schwingungsstruktur hervor, die in der Substituenter reihe -OH,  $-NH_2$ , -NHLi, -NHNa, -NHK kontinuierlich erfolger Dabei werden fast sämtliche Absorptionsgebiete zu geringeren Weller zahlen verschoben, jedoch ist die Größe dieser Verschiebung bei de

einzelnen Absorptionsgebieten sehr verschieden. Bei dem Absorptionsgebiet  $L_a$  von Anthracen erfolgt die Verschiebung erst zu höheren Wellenzahlen, kehrt aber bei der Einführung stärkerer Auxochrome ihre Richtung um.

In einer Diskussion der Spektren aromatischer Verbindungen mit schwachen oder mäßig starken auxochromen Substituenten hat Peters darauf hingewiesen, daß gerade die Veränderung des Absorptionsgebiets L, sehr wesentlich von der Stellung des Substituenten abhängt. So wandert dieses Absorptionsgebiet in der Reihe der 2-Naphthaline und der 4-Pyrene sehr viel weniger zu geringeren Wellenzahlen als in den Reihen der 1-Naphthaline und der 3-Pyrene. Diese verschieden starke Substituentenwirkung wurde darauf zurückgeführt, daß der zugehörige Elektronenzustand  $L_a$  im wesentlichen durch eine einzige angeregte Elektronenkonfiguration des aromatischen Kohlenwasserstoffs zu beschreiben ist 15-18. Er geht aus dem Normalzustand durch den Übergang eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Bahnzustand i des  $\pi$ -Elektronensystems in den Bahnzustand i+1 nächst höherer Energie hervor. Die Substituentenwirkung ergibt sich in erster Näherung (Störungsrechnung 1. Ordnung) aus der Energieänderung dieser beiden Bahnzustände. Ihre Größe hängt daher wesentlich von den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen j und j+1 an demjenigen Kohlenstoffatom s ab, an welchem die Substitution erfolgt. In der Beschreibung der Eigenfunktionen dieser Bahnzustände durch Linearkombinationen von Atomeigenfunktionen sind diese Aufenthaltswahrscheinlichkeiten durch die entsprechenden Koeffizientenquadrate  $c_{i,s}^2$  und  $c_{i+1,s}^2$  gegeben. Bei den hier betrachteten sogenannten alternierenden Kohlenwasserstoffen 19 sind diese beiden Größen gleich, so daß in der betrachteten Näherung die Substituentenwirkung proportional  $c_{i,s}^2$  ist. Aus den vorliegenden Tabellen der Bahneigenfunktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe<sup>20</sup> ergibt sich, daß diese Größe bei Naphthalin sehr viel kleiner für das Kohlenstoff-

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> W. Moffitt, J. chem. Physics 22 (1954) 1820.

<sup>16</sup> S. DEWAR und H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. physic. Soc. [London] Sect. A 67 (1954) 795.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> J. A. POPLE, Proc. physic. Soc. [London] Sect. A 68 (1955) 81.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> R. Pariser, J. chem. Physics 24 (1956) 250.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> C. A. COULSON und C. S. RUSHBROKE, Proc. Cambridge philos. Soc. 36 (1940) 193.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> C. A. COULSON und R. DAUDEL, Dictionary of Values of Molecular Constants, Bd. II (1955).

atom 2 als für das Kohlenstoffatom 1 ist und für das Kohlenstoffatom 4 in Pyren sogar den Wert 0 besitzt. Nach Peters läßt sich in dieser Weise auch quantitativ die Wirkung schwacher und mäßig starker Substituenten auf das Absorptionsgebiet  $L_a$  aromatischer Kohlenwasserstoffe befriedigend beschreiben.

Auch gegenüber den von uns untersuchten sehr viel stärker auxochromen Substituenten erweist sich das Absorptionsgebiet  $L_a$  in der Reihe der 4-Pyrene als unempfindlich. Dagegen wandert das entsprechende Absorptionsgebiet in der Reihe der 2-Naphthaline (Abb. 2) unter dem Einfluß stärkerer Auxochrome schließlich doch erheblich zu geringeren Wellenzahlen. Umgekehrt wird das nächstfolgende Absorptionsgebiet B (B<sub>b</sub>?) mit zunehmender Stärke der auxochromen Gruppe immer weniger in dieser Richtung verschoben. Es liegt nahe, darin die Wirkung einer Kopplung der beiden Elektronenzustände zu sehen, die durch den Substituenten hergestellt wird und einer Annäherung der beiden Absorptionsgebiete entgegenwirkt. Für diese Deutung sprechen auch die Veränderungen in Intensitäten und Schwingungsstrukturen der beiden Absorptionsgebiete, durch welche diese unter der Substitution stärkerer Auxochrome einander zunehmend ähnlicher werden. Tatsächlich führt auch die theoretische Deutung der Wirkung starker Auxochrome in höherer Näherung (Störungsrechnung 2. Ordnung) zu einer derartigen Kopplung zwischen Elektronenanregungständen wenig verschiedener Energie. Sie ergibt stets eine Vergrößerung der Termdifferenz und eine Mischung der Eigenfunktionen, die zu einer Angleichung der Eigenschaften beider Elektronenzustände (außer ihrer Energie) führen sollte.

Auch die anfängliche Wanderung des Absorptionsgebiets  $L_a$  in der Reihe der 2-Anthracene zu höheren Wellenzahlen dürfte auf einer derartigen Kopplung, und zwar mit dem benachbarten Absorptionsgebiet  $L_b$  beruhen. Die Umkehr der Verschiebung von  $L_a$  in dieser Reihe beginnt erst, nachdem  $L_b$  in den Bereich geringerer Wellenzahlen abgewandert ist und auf der anderen Seite das nächstfolgende Absorptionsgebiet B sich genähert hat.

Bei Annahme dieser Deutung bleibt noch zu begründen, weshalb in der Reihe der 4-Pyrene (Abb. 4) das Absorptionsgebiet  $L_a$  seine Lage fast ungeändert beibehält, obwohl ihm in den Alkaliamiden das folgende Absorptionsgebiet B ( $B_a$  oder  $B_b$ ) sehr nahegerückt ist. Außerdem ist zu begründen, weshalb die Absorptionsgebiete  $L_a$  und  $L_b$  bei den durch starke Auxochrome in Stellung 1 substituierten Naphthalinen

(Abb. 3) einander überdecken, obwohl ihre gegenseitige Kopplung zu einer Aufspaltung führen sollte. Beides ist unter der Annahme verständlich, daß ein Substituent nur dann eine starke Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Elektronenkonfigurationen hervorruft, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der daran beteiligten Elektronen an dem Kohlenstoffatom s beide wesentlich von 0 verschieden sind. Unter vereinfachenden Annahmen führt eine Störungsrechnung 2. Ordnung zu dem Ergebnis, daß die Kopplung von  $L_a$ mit einem anderen Elektronenanregungszustand, an dem ein Elektron aus dem Bahnzustand k beteiligt ist, proportional dem Produkt  $c_{i} \cdot c_{k} \cdot c_{k} \cdot c_{k}$  ist.

Nun ist, wie bereits oben festgestellt wurde, das Kohlenstoffatom 4 an dem Anregungszustand  $L_a$  des Pyrens überhaupt nicht beteiligt und somit  $c_{i,4} = 0$ . Substitution in Stellung 4 ergibt deshalb auch in dieser höheren Näherung keine Veränderung der Anregungsenergie durch Kopplung mit irgendwelchen anderen Elektronenkonfigurationen dieses Moleküls. An dem Anregungszustand  $L_b$  des Naphthalins ist der zweithöchste besetzte Elektronenbahnzustand j-1 beteiligt. Für diesen ist 18  $c_{i-1,1} = 0$ , so daß Substitution in Stellung 1 keine starke Kopplung zwischen den Elektronenzuständen  $L_a$  und  $L_b$  verursachen kann.

Bei stärkerer Kopplung zwischen verschiedenen Elektronenanregungszuständen verlieren diese selbstverständlich ihre ursprünglichen Eigenschaften. Selbst wenn es aus den im einzelnen angegebenen Argumenten angebracht erschien, die Bezeichnung der Absorptionsgebiete mit La, Lb usw. auch in den substituierten Aromaten beizubehalten, so ist doch damit zu rechnen, daß z.B. die Richtungen der entsprechenden Übergangsmomente wesentlich verschieden von denjenigen der entsprechenden Absorptionsgebiete in den Grundkohlenwasserstoffen sind.

Im Gegensatz zu  $L_a$  sind bei  $L_b$  die Veränderungen durch Substituenten sehr viel regelmäßiger. Daß die Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen von der Stellung des Substituenten weniger abhängt, ist von Peters darauf zurückgeführt worden, daß an dem Anregungszustand  $L_b$  des aromatischen Kohlenwasserstoffs die beiden Konfigurationen  $j-1 \rightarrow j+1$  und  $j \rightarrow j+2$  zu gleichen Anteilen beteiligt sind. Die Veränderungen der Anregungsenergie durch Substitution ist daher in erster Näherung proportional der Summe der Koeffizientenquadrate  $c_{j-1,s}^2 + c_{j,s}^2$ , deren Wert von der Stellung des Kohlenstoffatoms s nicht sehr stark abhängig ist.

Außerdem ist aber auch die Veränderung des Absorptionsgebiets  $L_b$  in der Reihe der von uns betrachteten Substituenten sehr viel regelmäßiger als die von  $L_a$ . Der Grund ist vermutlich, daß in den meisten Fällen der Anregungszustand  $L_b$  derjenige niedrigster Energie ist und so mit keinem der anderen Anregungszustände in stärkere Wechselwirkung treten kann. Bei den 3-Pyrenen (Abb. 5), wo  $L_a$  und  $L_b$  im Bereich mäßig starker Auxochrome einander überdecken, ist die Verschiebung weniger regelmäßig.

Die geringe Intensität des Absorptionsgebiets  $L_h$  in den unsubstituierten alternierenden Kohlenwasserstoffen wird bekanntlich darauf zurückgeführt, daß die den beiden beteiligten Konfigurationen  $j-1 \rightarrow j$  und  $j \rightarrow j+1$  zugehörigen Übergangsmomente entgegengesetzte Richtung besitzen und einander gerade kompensieren. Die Intensivierung dieses Absorptionsgebiets durch Substituenten ergibt sich daraus 14-16, daß diese die Anteile beider Konfigurationen am Elektronenanregungszustand verändern und so ein resultierendes Übergangsmoment hervorrufen. Es ist bemerkenswert, daß in allen von uns untersuchten Fällen diese Intensivierung bereits mit der Substitution der Oxy- oder der Amino-Gruppe beendet ist, während die Substitution stärkerer Auxochrome zwar eine weitere Verschiebung des Absorptionsgebiets  $L_h$  zu geringeren Wellenzahlen, aber keine wesentliche Erhöhung seiner Intensität ergibt. Es bleibt so stets wesentlich schwächer als die anderen Absorptionsgebiete  $L_a$  usw. Eine theoretische Deutung hierfür haben GOODMAN und SHULL<sup>21</sup>, allerdings nur für substituierte Benzole, gegeben.

Bei den anderen Absorptionsgebieten, die bereits in den unsubstituierten Aromaten höhere Intensitäten besitzen, sind die Intensitätsänderungen auch unter der Wirkung stark auxochromer Substituenten geringer. Soweit sie vorhanden sind, sollten sie sich wie im Falle des Absorptionsgebiets  $L_a$  der 2-Naphthaline auf die Kopplung mit anderen Elektronenanregungszuständen zurückführen lassen. Bemerkenswert ist in dieser Beziehung die Reihe der 3-Pyrene, in der alle Absorptionsgebiete mit Ausnahme des ins Sichtbare verschobenen Absorptionsgebiets  $L_a$  an Intensität verlieren. Die Spektren der Pyren-3-Alkaliamide ähneln infolgedessen den Spektren typischer Farbstoffe. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die geringe Halbwertsbreite und die ungewöhnlich geringe Stokessche Verschiebung der Fluoreszenz,

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> L. GOODMAN und H. SHULL, J. chem. Physics 27 (1957) 1388.

lie z. B. für Pyren-3-Lithiumamid nur 1,0 kK und für Pyren-3-Kaliummid 1,7 kK beträgt. Diese Analogie zu den Spektren typischer Farbtoffe, die früher bereits bei den Trisulfonaten der Pyren-3-Amid-Anionen beobachtet wurde<sup>9</sup>, dürfte kaum zufällig sein, sondern auf iner gemeinsamen Eigenschaft der Elektronensysteme in diesen so verschiedenen Verbindungen beruhen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überassung des lichtelektrischen Spektralphotometers, mit welchem die Absorptionsspektren gemessen wurden.

aboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

# Zur Permselektivität und Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran

Von

### V. FREISE

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. 12. 57)

### Zusammenfassung

An Hand der Ergebnisse fremder und eigener Untersuchungen wird dargestellt, daß zwei Modifikationen des Kupferferrocyanidniederschlages zu unterscheiden sind. Einmal existiert ein kaliumreicher Niederschlag, der leicht Membranen bildet und selektiv permeabel (permselektiv) für Kalium- und Natriumionen ist. An solchen Membranen lassen sich Donnan-Potentiale messen. Die zweite Form ist kupferreicher, semipermeabel für Wasser und liegt in der Pfefferschen Zelle vor. An ihr lassen sich osmotische Drucke messen. Die kaliumreiche Membran ist als metastabiler Zwischenzustand mit den Eigenschaften eines Kationenaustauschers hoher Festionenkonzentration aufzufassen. Sie zeigt außerdem z. B. gegenüber Lithiumionen einen Siebeffekt. Ergänzend wird auf Membranpotentialmessungen an Eisenhydroxyd- und Kupferhydroxydniederschlägen hingewiesen. Dabei läßt sich das Verhalten des Kupferhydroxyds als das eines Kationen- und das Verhalten des Eisenhydroxyds als das eines Kationen- austauschers deuten.

Läßt man aus einer mit Kupfersulfat gefüllten Bürette, deren Hahnspitze in eine Kaliumferrocyanidlösung taucht, vorsichtig etwas Kupfersulfat herausfließen, so tritt nicht die erwartete schlagartige tiefe Braunfärbung des bekannten Kupferferrocyanidniederschlages ein, sondern dieser entsteht lediglich in Form einer dünnen Haut, die das eingeflossene Kupfersulfat sackartig umschließt. Diese Haut ist offenbar für die niederschlagsbildenden Komponenten undurchlässig, da sich zunächst weder ein Dickerwerden der Haut noch anderweitige erneute Niederschlagsbildung feststellen läßt. Solche Häute, die wir Niederschlagsmembranen nennen, lassen sich in ähnlicher Weise auch mit anderen Niederschlägen erzeugen, so z. B. mit Berliner Blau,

Kupferhydroxyd, Eisenhydroxyd und verschiedenen schwerlöslichen Phosphaten. Es sind dies Niederschläge, die meist in der analytischen Chemie als "schleimig" und in der moderneren anorganischen Chemie als anorganische Hochpolymere bezeichnet werden. Dabei braucht aber die Impermeabilität der Niederschlagsmembran für die Niederschlagsbildner nicht streng erfüllt zu sein; man kann z.B. beim Eisenhydroxyd ein deutliches Wachsen, d. h. Dickerwerden der Niederschlagsmembran feststellen.

Im Rahmen des Themenkreises über Ionenaustauscher und Ionenaustauschermembranen hat K. F. Bonhoeffer<sup>1</sup> auch eine erneute Behandlung der anorganischen Niederschlagsmembranen, speziell der Ferrocyankupfermembran, angeregt. Diese Arbeiten sind von R. Landsberg<sup>2</sup>, R. Herrmann<sup>3</sup> und V. Freise<sup>4</sup> ausgeführt worden. In der zuletzt zitierten Arbeit, die sich in erster Linie mit dem Bildungsmechanismus der Ferrocyankupfermembran befaßt, wurde schon darauf hingewiesen, daß es naheliegend sei, die Ferrocyankupfermembran nicht nur als anorganisches Hochpolymeres<sup>5</sup>, sondern auch als anorganischen Ionenaustauscher hoher Festionenkonzentration aufzufassen. Damit ließen sich nicht nur die an den Membranen gemessenen Potentiale erklären, sondern auch die bekannten Eigenschaften des Niederschlages, erhebliche Mengen an Alkali aufzunehmen und leicht kolloidale Lösungen zu bilden. Es verdient aber noch eine Eigenschaft Beachtung, die mit etwaigen Ionenaustauschereigenschaften nichts zu tun hat, nämlich die Semipermeabilität für Wasser, wie sie von W. PFEFFER<sup>6</sup> zuerst eingehend untersucht worden ist und in Form der Pfefferschen Zelle dazu dient, den osmotischen Druck zu demonstrieren. Im folgenden soll dargestellt werden, daß streng zwischen einem selektiv wasserpermeablen und einem selektiv kaliumpermeablen Kupferferrocyanidniederschlag zu unterscheiden ist. Die kaliumpermeable Membran ist ein metastabiler Zwischenzustand, der sich wie ein Kationenaustauscher verhält.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> K. F. Bonhoeffer, Research Council of Israel. L. Farkas Memorial Volume, Jerusalem 1952.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> R. LANDSBERG, Z. physik. Chem. 197 (1951) 256; 199 (1952) 280.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> R. Herrmann, (unveröffentlicht, vgl. K. F. Bonhoeffer, l. c.).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> V. Freise, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 561.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Vgl. H. J. EMELEUS und J. S. Anderson, Ergebnisse u. Probleme der modernen anorganischen Chemie, Berlin 1954.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

50 V. Freise

# Potentialmessungen

Zur Potentialmessung benutzten wir zunächst eine Anordnung, die auf R. Beutner<sup>7</sup> zurückgeht, und die darin besteht, daß man mit Kaliumferrocyanid getränktes Agar (Beutner und Landsberg benutzten Gelatine) mit einer Kupfersulfatlösung in Berührung bringt und somit auf die Grenzfläche eine Kupferferrocyanidmembran aufziehen läßt. Beutner hat schon festgestellt, daß so eine Membran als reversible Kaliumelektrode wirkt, d. h. nur für Kaliumionen, nicht aber für die Anionen oder für Kupferionen permeabel ist. R. Landsberg (l. c.) hat gezeigt, daß sich das Potential  $\varphi$ , das man z. B. mit zwei Kalomelelektroden, die zu beiden Seiten der Membran eingetaucht werden, messen kann, wiedergeben läßt durch die Formel

$$arphi = A \log rac{c_1}{c_2}$$
 , (1)

wobei c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> die Kaliumionenkonzentrationen zu beiden Seiten der Membran sind und der Faktor A vor dem Logarithmus 45-60 mV beträgt. Dieser Faktor hängt von den Absolutkonzentrationen aller Komponenten ab und ist gut reproduzierbar. Nach der Theorie liegt ein Donnan-Potential (siehe unten) vor und A, das im idealen Fall 59 mV betragen sollte, enthält noch wegen der verhältnismäßig hohen Konzentration (0,1-0,01 m) den sogenannten osmotischen Koeffizienten, der die Aktivitäten berücksichtigt. Formel (1) gilt bis zu einem Konzentrationsverhältnis der Kaliumionen  $c_1$  zu  $c_2 = 1:100$ . Es sind jedoch keine höheren Potentiale als 110 mV bei Verwendung von Agar zu erreichen, auch wenn man auf der Kupferseite nicht von vornherein Kaliumionen zugegeben hat, wie das im allgemeinen geschah, um den Ausdruck (1) definiert zu halten. Diese 110 mV würden also, wenn wir an unserer Deutung der selektivpermeablen Membran festhalten, dem "unendlich hohen Potential" entsprechen, das sich formal aus (1) ergibt, wenn eine der beiden Konzentrationen gleich Null gesetzt wird.

F. G. Donnan<sup>8</sup> berechnete Gleichgewichte und Potentiale, die sich zwischen zwei durch eine Cellophanmembran getrennte Elektrolytlösungen einstellen, wenn diese für eine Ionensorte impermeabel ist. Es können außer dieser nichtpermeierenden Ionensorte nicht beliebige permeable Anionen oder Kationen vorliegen. Dabei stellen sich Potentiale gemäß Gleichung (1) ein. Die Konzentrationen  $c_1$  bzw.  $c_2$  sind die einer permeablen Ionensorte, und für A gilt unter

 $<sup>^{7}</sup>$  R. Beutner, Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben, Stuttgart 1920.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> F. G. Donnan, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17 (1911) 572.

Voraussetzung der Idealität 59 z mV (z ist die bei Anionen mit negativem Vorzeichen versehene Wertigkeit). Bei diesem System handelt es sich um ein zehemmtes Gleichgewicht, wobei sich die Hemmung auf die Diffusion der impermeablen Ionensorte bezieht. Für die Gültigkeit der von Donnan abgeleiteten Beziehungen ist der Mechanismus, der diese Diffusionshemmung bewirkt, unwesentlich. Eine gleiche Diffusionshemmung liegt vor, wenn die Ionen nicht durch eine impermeable Membran gehindert werden, sondern als Festionen im Ionenaustauscher an einer hochpolymeren Gerüstsubstanz fixiert sind. An der Grenzfläche zwischen einem Ionenaustauscher und einer Elektrolytlösung, die miteinander im Gleichgewicht stehen, liegen die gleichen Verhältnisse vor wie an der Donnanschen Cellophanmembran. Es treten also hier auch Donnan-Gleichgewichte und -Potentiale auf. Dieser Spezialfall ist in letzter Zeit besonders wichtig geworden. Das Donnan-Potential kann auch als Grenzfall eines Diffusionspotentials bei verschwindender Beweglichkeit einer Ionensorte aufgefaßt werden.

Die auf diese Weise entwickelte, auf der Oberfläche des Agar aufgezogene Membran wurde nun dazu benutzt, sogenannte biionische Potentiale zu messen. Darunter versteht man Potentiale, wie sie sich an Ionenaustauschermembranen einstellen, wenn auf beiden Seiten verschiedene Elektrolyte vorliegen, aber das Coion (beim Kationenaustauscher das Anion) nicht merklich in die Membran eintritt. Dies kann man dann annehmen, wenn die Festionenkonzentration gegenüber der Elektrolytkonzentration in den Außenräumen als groß angesehen werden kann, oder wenn auf Grund von Siebeffekten für ein großes Coion Impermeabilität vorliegt. Macht man die Konzentrationen der Gegenionen auf beiden Seiten der Membran gleich, so lassen sich aus den gemessenen Potentialen zumindest qualitative Rückschlüsse auf die Beweglichkeiten der beiden Ionen in der Membran ziehen.

Diese biionischen Messungen wurden so durchgeführt, daß die Kupfersulfatlösung wechselnde Mengen von Kalium-, Natrium- und Lithiumsulfat enthielt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt. Man sieht für Kaliumionen tatsächlich Übereinstimmung mit Formel (1), die wir als Folge der Semipermeabilität deuten. Wenn in der ersten Spalte anstelle der theoretisch geforderten verschwindenden Potential-differenz — 3 mV gemessen wurden (d. h. Kupferlösung negativ), so ist dies abgesehen davon, daß sowieso mit einer gewissen Ungenauigkeit gerechnet werden muß, dadurch zu erklären, daß das Agar die Kaliumferrocyanidlösung notwendigerweise etwas verdünnt. Wird nun der Kupfersulfatlösung Natriumsulfat zugesetzt, so zeigt sich eine geringe, aber merkliche Erhöhung des Potentials. Diese Erhöhung

52 V. Freise

verstärkt sich um eine Zehnerpotenz, wenn man zu Lithiumsulfat übergeht. Bei einem Alkalikonzentrationsverhältnis 1:10 wird das Potential mit dem Potential identisch, das man mißt, wenn auf der Kupfersulfatseite überhaupt kein Alkali zugegeben wurde. Da das Lithiumsulfat lediglich mit dem Reinheitsgrad "kristallisiert" vorlag, so ist anzunehmen, daß es mit Kalium oder Natrium verunreinigt war. Möglicherweise ist diese Verunreinigung für das Potential von 61 mV bei einem Konzentrationsverhältnis 1:1 verantwortlich zu machen.

## Tabelle 1. Biionische Potentiale.

m/20 Kaliumferrocyanid auf der einen gegenüber verschiedenen der m/20 Kupfersulfatlösung zugemischten Alkalisulfaten auf der anderen Seite der Membran. Das Vorzeichen der Potentialdifferenz bezieht sich auf die Kupfersulfatseite. In der ersten Spalte bezieht sich der größere Wert jeweils auf die Kaliumionenkonzentration in der Ferrocyanidlösung

Konzentrationsverhältnis der Alkaliionen	Potentialdifferenz (mV) bei zugefügtem		
	Kaliumsulfat	Natriumsulfat	Lithiumsulfat
1:1	- 3	+ 6,5	+ 61,5
1:0,1	+ 45	+ 52,5	+ 111,0
1:0		+ 110	
(kein Alkalizusatz)			

Mit unserem Bilde einer Kationenaustauschermembran deuten wir die Erscheinung folgendermaßen: Sowohl Kalium wie Natrium können sich in die Membran einlagern, aber die Beweglichkeit des Natriumions in der Membran eist kleiner als die des Kaliumions. Deswegen überlagert ein zusätzliches Diffusionspotential das Donnan-Potential bzw., wenn wir der Membran eine endliche Dicke zuschreiben, die Summe der beiden Donnan-Potentiale an den Membrangrenzen. Das hohe Potential, das sich ergibt, wenn statt Natrium Lithium gewählt wird, bedeutet, daß die Beweglichkeit des Lithiums in der Membran stark gehemmt ist. Dabei ist es für uns zunächst unwesentlich, ob eine strenge Impermeabilität vorliegt, d. h. Lithium von der Membran, z. B. auf Grund eines Siebeffektes, überhaupt nicht aufgenommen werden kann, oder ob lediglich die Beweglichkeit dieses Ions in der Membran um Größenordnungen kleiner als die der anderen Alkalionen ist. Ergebnisse von D. Chervet und W. D. Treadwell würden

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> D. CHERVET und W. D. TREADWELL, Helvet, chim. Acta 6 (1922) 550. Bei Versuchen, eine Membran in einem Agarstopfen (siehe weiter unten) mit Hilfe

für den ersteren Fall sprechen, da diese Autoren an mehreren Schwermetallferrocyaniden festgestellt haben, daß man alkalifreie Niederschläge am besten mit Lithium-, nicht dagegen mit Kalium- oder Natriumferrocyanid herstellen kann. Da das unterschiedliche Verhalten von Lithium gegenüber Natrium und Kalium kaum auf chemischen Unterschieden beruht, so ist zu vermuten, daß es sich um sterische Hemmungen handelt, die durch die größere Hydratationshülle des Lithiums hervorgerufen werden. Wir können daraus entnehmen, daß auch Kalium und Natrium in der Membran hydratisiert sind, wofür auch spricht, daß das weniger hydratisierte Kaliumion beweglicher als das Natriumion ist. Weiter ist auch hier der Grund zu suchen, warum sich wenigstens zunächst (siehe weiter unten) das stark hydratisierte Kupferion nicht anstelle von Kalium in die Membran einbaut. Für die Struktur der Membran selbst bedeutet dies generell, daß es sich um eine porenlose Membran handelt, durch die nur Diffusion aber keine Konvektion möglich ist. Für eine Membran mit größeren Poren wären nämlich derartige Permeabilitätsunterschiede zwischen Kalium- und Lithiumionen nicht vorstellbar.

Die eben angeführten Versuche sprechen aber noch nicht für eine Ionenaustauschermembran, sondern eher für eine Membran mit Siebeffekt, d. h. für eine Membran, in der für größere Ionen starke sterische Hinderungen auftreten. Ionenaustauschereigenschaften lassen sich erst durch ein unterschiedliches Verhalten einer Membran gegenüber verschieden geladenen Ionen nachweisen. Eine Kationenaustauschermembran bildet gegenüber den beiden Elektrolytlösungen, die sie trennt, ein Donnan-Potential aus, derart, daß die Membran gegenüber den Elektrolytlösungen ein negatives Potential aufweist. Die ganze Anordnung wirkt für ein Kation als Potentialtopf und für ein Anion als Potentialberg. Das Anion wird also durch die Membran im Gegensatz zum Kation je nach der Festionenkonzentration merklich gehemmt. Da die Impermeabilität der Ferrocyanid- bzw. Sulfationen auch als Siebeffekt gedeutet werden konnte, wurden entsprechende Versuche mit Chlor- bzw. Bromionen als Anionen durchgeführt. Einmal wurde auf der Kaliumferrocyanid-Seite Lithiumbromid zugefügt,

von Lithiumferrocyanid herzustellen, zeigte die Potentialzeitkurve einen kontinuierlichen Abfall auf etwa 10 mV (Ferrocyanidseite positiv), also ein gewöhnliches Diffusionspotential. Die gebildete Membran zeigte bei mikroskopischer Beobachtung Unregelmäßigkeiten und Risse. Lithium verhält sich also auch hier merklich anders als Kalium oder Natrium.

54 V. Freise

so daß die Molarität an Kalium- und Bromionen gleich war. Bei gleicher Permeabilität für diese beiden Ionensorten hätte das Potential verschwinden müssen, da dann Kaliumbromid gemeinsam durch die Membran durchdiffundiert wäre und mithin jeder Grund für die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht entfallen wäre. Tatsächlich ergab sich nur ein Absinken des Potentials von 60 auf 55 mV. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die Kaliumionenkonzentrationen zu beiden Seiten der Membran gleich macht und auf der Kupferseite einmal Kaliumsulfat und einmal Kaliumchlorid verwendet. Auch hier erhöht sich das Potential der Kupfersulfatseite um 5 mV, die als Permeabilität der Chlorionen gedeutet werden können. Eine formale Anwendung der elementaren Gleichungen für Diffusionspotentiale ergäbe ein Beweglichkeitsverhältnis Chlor zu Kalium von 0,1-0,05. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Experimente nicht ganz schlüssig sind, da durch den Wechsel der Elektrolyte Änderungen der Diffusionspotentiale gegen die Kaliumchloridbrücke der Elektrode in gleicher Richtung auftreten müssen. Bei diesen Versuchen ist von der Beutnerschen Anordnung des Aufziehens der Membran insofern abgewichen worden, als die Komponenten in einen zunächst neutralen Agarstopfen hineindiffundieren. Wenn dies auch eine gewisse Verzögerung für das Erscheinen der Effekte bedingte, so war es doch zum Schutz der Membran vorteilhafter.

# Zur stöchiometrischen Zusammensetzung der Membran

Als Formeln für den Ferrocyankupferniederschlag findet man in den verschiedenen Monographien nebeneinander  $^{10}$ :  $Cu_2Fe(CN)_6$ ,  $K_2FeCu(CN)_6$  und  $Cu(H_2O)[CuFe(CN)_6]$ . Wir wollen, ohne auf das Verhältnis von Kalium zu Kupfer näher einzugehen, zunächst schreiben  $(K_2, Cu) CuFe(CN)_6$ . Die moderne anorganische Komplexchemie nimmt dabei an, daß es sich um ein hochpolymeres Makroion der Form  $[CuFe(CN)_6^{--}]_n$  handelt, das durch wechselnde Mengen von eingelagerten Kupfer- und Kaliumionen neutralisiert wird. Erweitert man diese Vorstellung dahin, daß das eingebaute neutralisierende Kaliumion in den Kanälen des Makroions als beweglich, das neutralisierende Kupferion als sterisch gehindert angenommen wird, so ist der Niederschlag mit einem Ionenaustauscher identisch, dessen Festionenkonzen-

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Zum Beispiel H. J. EMELEUS und J. S. ANDERSON (l. c.) und F. HEIN, Chemische Koordinationslehre, Leipzig 1951.

tration sich aus der Konzentration der eingebauten Kaliumionen ergibt. Unsere Auffassung ist also in der anorganischen Komplexchemie bereits vorgebildet, obgleich dort der Ausdruck Ionenaustauscher unseres Wissens noch nicht explizit gebraucht wurde.

Es erhebt sich jetzt die Frage, ob das Verhältnis der Kupferionen zu Kaliumionen in der Membran variabel, d. h. vom Verhältnis der zusammentretenden Komponenten abhängt, oder definiert ist. Folgende

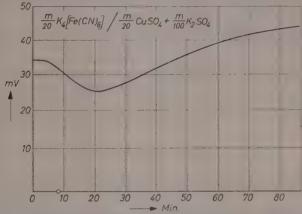


Abb. 1. Verlauf der Potentialdifferenz als Funktion der Zeit bei der Bildung einer Kupferferrocyanidmembran in einem Agarstopfen von 4 mm Dicke. Die Komponenten diffundieren im Agarstopfen "eindimensional" gegeneinander. Der Kreis auf der Abszisse entspricht dem ersten sichtbaren Anzeichen einer Niederschlagsbildung im Stopfen. Die Kupfersulfatseite ist gegenüber der Ferrocyanidseite positiv

Erscheinung spricht aber dafür, daß die kaliumpermeable "potentialaktive" Ferrocvankupfermembran eine definierte Zusammensetzung hat. Wenn man in einen gut gewässerten Agarstopfen (4% Agar), der 4 mm dick ist, unter Rühren von beiden Seiten Kupfersulfat bzw. Kaliumferrocyanid eindiffundieren läßt, so kann man mit einem Mikroskop beobachten, daß sich zunächst eine Niederschlagszone bildet, die je nach den Konzentrationen der Ausgangslösung in die Kupfersulfatbzw. Kaliumferrocyanidseite hineinwächst. In der Wachstumszone bildet sich dann plötzlich eine gut erkennbare, dunklere scharfe Grenzschicht aus, mit der das Wachstum beendet ist. Diese Schicht ist etwa  $10 \mu$  dick, während die gesamte Niederschlagszone bis zu 0.5 mmdick sein kann, Gleichzeitige Potentialmessungen (Abb. 1) zeigen, daß

56 V. Freise

das Potential zu diesem Zeitpunkt ein Minimum durchläuft. Das Diffusionspotential, das bis dahin absinkt, wird durch das Membranpotential ersetzt. Die dunkle Kante ist die eigentliche Membran. Der weitere zeitliche Verlauf der Potentialkurve ist wahrscheinlich lediglich auf Diffusionsvorgänge zu beiden Seiten der Membran und in der Membran — Ausbildung einer diffusen Doppelschicht durch die Diffusion von Kalium — bedingt.

Führt man derartige Versuche bei verschiedenen Konzentrationen aus, so ergibt sich das in Abb. 2 dargestellte Verhalten. In diesem Diagramm ist bei verschiedenen Außenkonzentrationen die Lage des

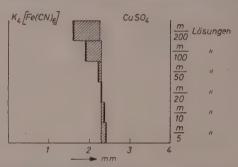


Abb. 2. Schematische Darstellung der Verhältnisse im Agarstopfen nach der Bildung der Ferrocyankupfermembran bei verschiedenen Konzentrationen der Komponenten. Die Ausgangskonzentrationen der beiden Lösungen von Kaliumferrocyanid und Kupfersulfat sind jeweils äquimolar. Der gebildete Niederschlag ist schraffiert, die eigentliche Membran durch einen dicken Strich angedeutet

Niederschlagsgebietes in einem Agarstopfen von 4 mm dargestellt. Dabei ist das Konzentrationsverhältnis von Kaliumferrocyanid zu Kupfersulfat immer 1:1. Die Lage der Membran selbst ist durch einen dickeren Strich angedeutet. Die Niederschlagsbildung beginnt etwa an der gleichen Stelle, und aus der Lage der Membran ist zu ersehen, daß der Niederschlag unterhalb der Konzentration  $\frac{m}{20}$  ins Ferrocyanid, oberhalb dagegen ins Kupfersulfat wächst. Bei der  $\frac{m}{20}$  Lösung ist ein Wachstum der Niederschlagszone nicht festzustellen. Der primär gebildete Niederschlag wächst zur Membran zusammen, so daß zwischen Niederschlagszone und Membran nach der Polymerisation nicht unterschieden werden kann. Die naheliegende Deutung der Erscheinung ist die, daß in diesem Falle die Komponenten während der ganzen Zeit

a richtigen stöchiometrischen Verhältnis aufeinander treffen, bis der samte primär gebildete Niederschlag zur Membran zusammenewachsen ist. Daraus kann geschlossen werden, daß die Membran ne definierte stöchiometrische Zusammensetzung hat, also auch das erhältnis Kupferion zu Kaliumion definiert sein muß. Leider ist das orliegende Diffusionsproblem zu verwickelt, als daß man genauere ussagen über die tatsächliche Zusammensetzung machen könnte, nd der vorliegende Versuch hat lediglich den Charakter eines "Exienzbeweises".

Für eine genauere Rechnung geht es darum, das Verhältnis der beiden liffusionsströme vom Kupfersulfat und Kaliumferrocyanid am Ort der Memranbildung zu bestimmen. Es liegt ein endliches Diffusionsproblem mit konanten Konzentrationen an den Grenzen des Diffusionsgebietes (Stopfengrenze nd Ort der Membranbildung) vor. Dabei kann die Konzentration am Ort der embranzusammensetzung Null gesetzt werden. Der Diffusionsstrom an dieser telle würde sich dann für je eine Komponente gemäß den Fickschen Gesetzen ei konstantem Diffusionskoeffizienten ergeben zu:

$$J_1 = \frac{c_1 D_1}{a_1} \left[ 1 + 2 \sum_{i} (-1)^n \exp\left(-\frac{D_1 \pi^2 n^2 t}{a_1^2}\right) \right]. \tag{2}$$

Pabei ist  $D_1$  der Diffusionskoeffizient,  $c_1$  die Konzentration im Außenraum und der Abstand zwischen Stopfengrenze und dem Ort der Membranbildung weils für die Komponente 1.

Bei Untersuchungen (Messung der Diffusionskoeffizienten D), die aus dieser lotivierung heraus durchgeführt wurden<sup>11</sup>, ergab sich aber, daß die Diffusion on Elektrolyten in Agargelen nicht so einfach zu beschreiben ist. Das hier erwendete 4% ige Agar ist ein Kationenaustauscher mit einer Festionenkonzenration von ungefähr  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Deshalb kann man, streng genommen, nur äherungsweise von der Existenz eines Diffusionskoeffizienten bzw. der Gültigeit der Fickschen Gesetze sprechen, solange die Konzentration der Elektrolyte ூமி gegen diese Festionenkonzentration ist. Gerade am Ort der Membranildung ist aber diese Voraussetzung nicht erfüllt. Die Konzentration der lembranbildner ist hier besonders klein, und außerdem stört das bei der Niederchlagsbildung entstandene Kaliumsulfat. Diese Komplikationen machen die nwendung von Gleichung (2) und der von uns bestimmten Diffusionskoeffienten problematisch. Je nachdem, welche vereinfachenden Voraussetzungen an macht, ergibt sich das Verhältnis der zusammentretenden Komponenten rößenordnungsmäßig zu 1 oder 2, also keinerlei Entscheidung.

Wie schon früher betont<sup>4</sup>, ist die kaliumpermeable, potentialktive Ferrocyankupfermembran, die BEUTNER-Membran, wie wir sie er Einfachheit halber nennen wollen, ein metastabiler Zustand. Der

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> V. Freise, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 128.

58 V. Freise

Übergang in den stabilen Zustand, der Alterung, ist mit einem Absinken des Potentials und mit Kristallisationserscheinungen verknüpft. Diese Alterung kann besonders durch eine nachträgliche Erhöhung der Kupferionenkonzentration eingeleitet werden. Daraus ergibt sich, daß das Alterungsprodukt eine kupferreichere Modifikation darstellt, die keine Ionenaustauschereigenschaften mehr besitzt. Wahrscheinlich handelt es sich primär um einen Ersatz der Kaliumionen durch Kupferionen, auf Grund dessen dann weitere Umlagerungen eintreten. Es ist also streng zu unterscheiden zwischen einer kaliumreichen Beutner Membran und deren kupferreiches Alterungsprodukt, das keine selektive Permeabilität für Kaliumionen mehr besitzt.

# Die wasserpermeable Ferrocyankupfermembran

Wenn in Lehrbüchern und Vorlesungen von der Semipermeabilität der Ferrocyankupfermembran gesprochen wird, meint man im allgemeinen nicht die selektive Permeabilität für Kaliumionen, wie sie sich durch Messung eines Donnan-Potentials nachweisen läßt, sondern die Semipermeabilität für Wasser, wie sie sich in der Ausbildung eines osmotischen Druckes manifestiert. Die ersten eingehenden Untersuchungen über diese Membran sind von W. Pfeffer, l.c. vorgenommen worden, und wir wollen sie deshalb in Analogie zur Pfefferschen Zelle Pfeffersche Membran nennen. Eine genauere Durchsicht der in der Literatur beschriebenen Bildungsweisen zeigt in Verbindung mit unseren Ergebnissen an der Beutner-Membran, daß es sich hier um zwei verschiedene Membranen handeln muß, die sich nicht nur in ihrer verschiedenen Semipermeabilität unterscheiden. Dabei ist die Beutner-Membran als metastabiler, kaliumreicher Zwischenzustand anzusprechen, während die Pfeffersche Membran als kupferreicher Endzustand anzusehen ist. Alle Autoren, die an der Ferrocyankupfermembran Potentiale gemessen haben, stimmen darin überein, daß sich die Potentialaktivität der Ferrocyankupfermembran höchstens über ein paar Stunden halten läßt. Im Gegensatz dazu zeigen die Vorschriften zur Herstellung der Pfefferschen Zelle, daß diese erst nach Tagen fertig ist, und daß der im Tondiaphragma gebildete Niederschlag zuletzt mit Kupfersulfat in Berührung gestanden haben muß Außerdem verwendet man ja meist direkt das Kupfersulfat als impermeables Salz bei der Demonstration des osmotischen Druckes mit Hilfe der Peefferschen Zelle.

A. GROLLMAN und J. C. W. Frazer<sup>12</sup>, die ähnlich Pfeffer die Membran in einer Fritte niederschlagen ließen, verwendeten zwar als etzte Komponente Kaliumferrocyanid, wuschen aber hinterher gut mit Wasser aus und stellten fest, daß bis zur osmotischen Wirksamceit ihrer Membranen eine Reifezeit von ein paar Tagen nötig war. Dies sind Bedingungen, unter denen nach unseren Erfahrungen keine Potentiale mehr zu messen sind. Diese recht alten Ergebnisse konnten .n neuerer Zeit von A. Mibashan 13 bestätigt und ergänzt werden. MIBASHAN machte ähnlich wie wir kinetische Untersuchungen an der Ferrocyankupfermembran, wobei er aber nicht Potentiale, sondern die zeitliche Veränderlichkeit des osmotischen Druckes, d. h. Steighöhen maß. Dabei erscheint uns die Beobachtung besonders wichtig, daß die "Reifung" bei 30° ziemlich sprunghaft einsetzte und deutliche Knicke in der Steighöhen-Zeitkurve erscheinen läßt. Dies läßt spontane Umlagerungen vermuten. Die von ihm hergestellten Membranen waren über Monate haltbar. Nach unseren Erfahrungen, die wir mehr unfreiwillig an heißen Tagen machten, ist oberhalb 25°C keine potentialaktive Membran zu erhalten.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß man zwischen zwei Ferrocvankupfermembranen unterscheiden muß, nämlich der osmotisch aktiven, selektiv wasserpermeablen Pfefferschen Membran und der "potentialaktiven" selektiv-Kalium- und Natrium-permeablen BEUTNER-Membran. Dabei ist die BEUTNER-Membran, unabhängig wie ihre genauere Zusammensetzung sein mag, gegenüber der Pfefferschen Membran kaliumreicher und kupferärmer und läßt sich als porenloser Ionenaustauscher beschreiben. Die osmotisch aktive Pfef-FERsche Membran ist wahrscheinlich mit dem stabilen kupferreicheren Alterungsprodukt der metastabilen Beutner-Membran identisch, wobei Altern und Reifen wahrscheinlich den gleichen Vorgang von verschiedenen Standpunkten aus bezeichnet.

Unter den oben aus der Literatur entnommenen Formeln für das Kupferferrocyanid findet sich auch die mit der Zusammensetzung  $Cu(H_2O)_4[CuFe(CX)_6] \cdot (3-6)H_2O$ . Gerade diese Formel mit ihrem nicht ganz definierten Wassergehalt scheint uns für eine zwanglose Deutung der selektiven Wasserpermeabilität geeignet zu sein. Wir betrachten die Membran als eine Zwischenphase, die Wasser gelöst

<sup>13</sup> A. Mibashan, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 70 (1951) 318.

<sup>12</sup> A. GROLLMAN und J. G. FRAZER, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 1710.

60 V. Freise

enthält und dieses Wasser sowohl an Phasen kleinerer Wasseraktivität abgeben bzw. von Phasen größerer Wasseraktivität aufnehmen kann.

## Das kolloidale Verhalten des Niederschlags

Weitere Hinweise auf die Existenz zweier verschiedener Modifikationen des Kupfercyanids, einer kaliumreichen mit Ionenaustauschereigenschaften und einer kupferreichen ohne diese Eigenschaft ließen sich durch einfache Untersuchungen an den Niederschlägen selbst gewinnen. Aus je einer Bürette tropfte langsam die eine verdünnte Lösung der einen Komponenten (0,1 n) in die gut geschüttelte konzentriertere Lösung (0,5 n) der anderen. Die beiden Niederschläge, die so gebildet waren, daß jeweils bei der Niederschlagsbildung die eine Komponente im Überschuß vorhanden war, verhielten sich dementsprechend verschieden. Der Niederschlag bei überschüssigem Kupfer war dunkelbraun, der bei überschüssigem Ferrocyanid mittel- bis hellbraun. Nach Zentrifugieren, Abgießen der überschüssigen Lösung und deren Ersatz durch destilliertes Wasser setzte sich der aufgeschüttelte kupferreiche Niederschlag innerhalb weniger Minuten wieder ab, während der ferrocyanidreiche Niederschlag eine über Wochen hinaus stabile kolloide Lösung bildete. Auch diese Beobachtungen stimmen gut mit unserem Bilde überein. Fällt der Niederschlag bei Überschuß von Kaliumferrocyanid aus, so bilden sich kleine Niederschlagspartikel mit Ionenaustauschereigenschaften. Ein solcher Ionenaustauscher bildet um sich eine diffuse Doppelschicht, die um so dicker ist, je verdünnter die umgebende Lösung an Elektrolyt ist. Nach Verwey und Overbeek 14 ist eine solche diffuse Doppelschicht um ein Partikel die Ursache für die Stabilität hydrophober Kolloide, da sie die Teilchen hindert, sich allzu stark zu nähern und dadurch auszuflocken. Wie auch anderweitig festgestellt 15, lassen sich aus normalen organischen Ionenaustauschern nach entsprechend feiner Zermahlung stabile kolloidale Lösungen herstellen, die sich genau wie das kaliumreiche Kupferferrocyanid bei höheren Konzentrationen an Fremdelektrolyt ausflocken lassen. Damit ist auch hier die Analogie im Verhalten von Ionenaustauscher und kaliumreichem Kupferferrocyanid gewahrt.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> E. J. W. Verwey und G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, New York 1948.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> E. Kramer und V. Freise, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 40.

# Andere Niederschlagsmembranen

R. Herrmann³ hat noch eine Reihe anderer Niederschläge auf ihre Membraneigenschaften untersucht, wobei er als Kriterium für das Vorliegen einer Membran die "Sackbildung", d. h. eine gewisse mechanische Stabilität der entstehenden Niederschläge betrachtete 'vgl. K. F. Bonhoeffer, l. c.). Von diesen sind von uns noch die Eisenhydroxyd- und die Kupferhydroxyd-Membran auf ihr elektrochemisches Verhalten untersucht worden. Für die Eisenhydroxyd-

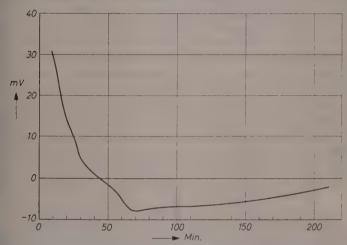


Abb. 3. Potentialverlauf bei der Bildung eines Eisens-(3)-hydroxydniederschlages durch Gegeneinanderdiffusion von Eisen-(3)-chlorid und Kaliumhydroxyd (je 1 molar) in einem Gelatinestopfen von 4 mm Dicke. Die Lauge zeigt anfänglich eine positive, später eine negative Potentialdifferenz gegenüber der Eisenchloridlösung

membran wurde die Diffusion von Eisenchlorid gegen Kaliumhydroxyd in einem Gelatinestopfen gewählt. Das Ergebnis bestand darin, daß das Potential sich umpolte. Während zunächst die Lauge (etwa 1 molar) ein Potential von 30 mV positiv gegen das Eisenhydroxyd zeigte, durchlief die Potential-Zeitkurve nach 45 Minuten den Nullpunkt, um dann zwischen 10 und 5 mV negativ zu bleiben (Abb. 3). Die Deutung ist die, daß zunächst ein Diffusionspotential vorlag, in dem die H-Ionen das Diffusionspotential bestimmten, die ja immer im Eisenchlorid vorhanden sind, während sich später eine Eisenhydroxydmembran bildete,

62 V. Freise

die als ein wahrscheinlich poröser <sup>16</sup> Anionenaustauscher geringer Festionenkonzentration aufgefaßt werden kann. Die Richtung des Membranpotentials wird dann primär von den Chlorionen bestimmt, die negativ geladen, das Potential umkehren. Es ist bekannt, daß Eisenhydroxyl Chlorionen "adsorbiert". Damit ist auch diese Erscheinung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anorganischen Chemie gebracht.

In ähnlicher Weise wurde auch das elektrochemische Verhalten des Kupferhydroxyds untersucht. Gegenüber den bisher geschilderten

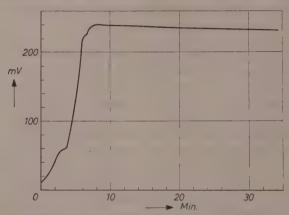


Abb. 4. Zeitabhängigkeit der Potentialdifferenz bei der Bildung einer Kupferhydroxydmembran durch unmittelbares Aneinanderbringen einer m/10 Kupfersulfat- und einer m/30 Kaliumhydroxydlösung. Das Zerfallen der Kurve im Gebiete verschiedener Steigungen ist für diese Versuche charakteristisch

Versuchen wurde auf eine Stützsubstanz, wie Gelatine oder Agar, verzichtet und statt dessen mit einer Kapillare gearbeitet. In die Kapillare wurde Kupfersulfatlösung gegeben und diese in senkrechter Stellung mit dem offenen Ende an die Oberfläche einer Kaliumhydroxydlösung gebracht. Im Gegensatz zu dem gleichen Versuch mit Kaliumferrocyanid-Kupfersulfat war hier das Endpotential nicht sofort vorhanden, sondern stellte sich erst nach einigen Minuten ein, obwohl der Niederschlag bzw. das Niederschlagshäutchen sofort zu sehen war und nicht weiter wuchs. Offenbar läuft hier der Niederschlag

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Dafür, daß es sich um eine Porenmembran handelt, spricht neben dem geringen Potential die Tatsache, daß die Eisenhydroxydmembran im Gegensatz zur Kupferferrocyanidmembran weiterwächst.

mächst über eine Stufe, die noch keine Ionenaustauschereigenhaften hat. Das Potential von 20 mV (Lauge positiv), was einem rmalen Diffusionspotential entspricht, stieg plötzlich steil auf etwa 10 mV an (Abb. 4). Dieses hohe Potential legt nahe, daß die Membran ektrochemisch auf Wasserstoffionen anspricht. Auch das steht mit en Ergebnissen der anorganischen Chemie in Übereinstimmung, woich Kupferhydroxyd in geringem Maße amphoter ist, d.h. Wasseroffionen abspalten kann.

Die Untersuchungen zeigen, daß man im Falle der aufgeführten iederschläge nicht nur von anorganischen Hochpolymeren, sondern gar von anorganischen Ionenaustauschern sprechen kann, und daß ahrscheinlich viele nichtkristalline Niederschläge, denen man Adsorpon von Alkali von Halogenionen nachsagt, als anorganische Katnen- oder Anionenaustauscher aufgefaßt werden können. Gleichitig zeigt sich, daß man durch die Methode der Potentialmessung n einfaches Mittel in der Hand hat, ohne Eingriff in die Nieder-:hläge selbst mehr oder weniger instabile Zwischenmodifikationen zu kennen. Dabei ist die Methode nicht auf anorganische Hochpolymere eschränkt. Wie P. HIRSCH-AYALON<sup>17</sup> in letzter Zeit gezeigt hat, .ssen sich bei Wahl entsprechender Stützsubstanzen auch Membranen us kristallisierten Niederschlägen wie Bariumsulfat herstellen.

Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> P. Hirsch-Ayalon, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75 (1956) 1065.

# Strain Electrometry, Corrosion and Catalysis III. The Iron Electrode

By

ALBERT G. FUNK, D. N. CHAKRAVARTY, HENRY EYRING and CARL J. CHRISTENSEN

With 5 figures

(Received 9. 1. 58)

### Abstract

A study has been made of the effects of pH, ferrous ion concentration oxygen, and inert gases such as hydrogen and argon, as well as polarization effects, on the initial voltages and on the transients induced by straining an iron wire immersed in solution. These results have added interest in relation the Bonhoeffers work on passivation of iron. The observed results are explained in terms of known catalytic and corrosive processes occurring at the electrodes. Strain electrometry provides a valuable and relatively new approach to the problems of corrosion and catalysis.

A relatively new approach to the study of corrosion and catalytic processes is obtained by measuring the transient potentials observe when a metal wire is strained in an electrolytic solution. Transient potentials in excess of one volt can be obtained in this manner. The strain transients are closely related to the electrode potential and to the nature of the metal oxide film. Upon plastically straining metallic wire, the sudden rupturing of the oxide film exposes fres metal surface which rapidly corrodes. In the ensuing reactions the rapid oxidation of the metal causes a sharp build-up of potential whice reaches a maximum in a fraction of a second and decays to the original potential in a time of the order of a few seconds. Some pertinent general results were discussed in our first publication. The copper electrod

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A. G. Funk, J. C. Giddings, C. J. Christensen and H. Eyring, Proc. na. Acad. Sci. 43 (1957) 421.

was considered in a second paper<sup>2</sup>. Here we consider certain ramifications of the iron electrode.

Measurements of the effect of strain on electrode potentials have been made by several workers 3-6. In a series of ten papers the behavior of electrode potentials of corroding metals in aqueous solution is put forward by Gatty and Spooner? Some considerations on the corrosion of metals in relation to electrode potentials have been reviewed by Potters in his recently published book. Akimov in discussing the theory and research methods of metallic corrosion dealt with electrode potentials of metals and accounted for the effect of various gases on the initial potential. Gatos 10 also presented a discussion of corrosion from the electrochemical standpoint.

One of the main factors influencing the electrode potential is passivity arising from a change at the metal interface. In recent years extensive work has been done by Bonhoeffer and co-workers  $^{11-14}$  in relation to passivity, especially as it is affected by varying current densities. The electrode potential and corrosion processes for different types of iron wire in sulfuric acid are also discussed  $^{12,15}$ . They also observed that the corrosion potential of iron shows no correlation with the ferrous ion concentration. Experimental results obtained by varying pH, ferrous ion concentration, polarization effects, and the amount of oxygen are given in this paper.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A. G. Funk, J. C. Giddings, C. J. Christensen and H. Eyring, J. physic. Chem. **61** (1957) 1179.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Dudley, Elliott, McFadden and Shemilt, J. Chem. Physics 23 (1955) 585.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> L. V. Nikitin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 11 (1941) 46.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> R. E. FRYXELL and N. H. NACHTRIEB, J. electrochem. Soc. 99 (1952) 12, 495.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> L. R. GAUTAM and J. B. JHA., Proc. Ind. Acad. Sci. 18 A (1943) 350.

O. GATTY and E. C. R. SPOONER, The Electrode Potential Behavior of Corroding Metals in Aqueous Solutions. Clarendon Press (London) 1938.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> E. C. POTTER, Electrochemistry. Cleave-Hume Press, Ltd. (London) 1956, pp. 231.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> G. M. AKIMOV, Corrosion 11 (1955) 477t.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> H. C. Gatos, Corrosion 12 (1956) 23t.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> K. F. BONHOEFFER and V. F. FRANCK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 180.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> K. F. BONHOEFFER and W. JENA, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 151.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> K. F. Bonhoeffer and K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 196 (1950) 127.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. Metallkunde 44 (1953) 77.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> G. H. Cartledge, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 420.

# **Experimental Apparatus and Procedure**

The apparatus used includes a shielded, constant temperature cell containing two electrodes and an electrolyte. The cell is three inches in diameter and eight inches high. One electrode is a saturated calomel halfcell. The other electrode is a 9.5 inch length of wire fastened to the bottom of the cell, and on the other end attached to a pivoted horizontal beam with a measuring screw regulating the amount of elongation of the wire when the beam is struck. The two electrodes are connected by shielded wires to a Brush D. C. amplifier and recorder, Models BL-913 and BL-201, respectively.

## Theory and Experimental Results

The wire used is soft-drawn iron thermocouple wire soaked overnight in acetone, washed with water, and dried just prior to making the measurements. The measuring temperature is 25°C. Where gases other than air are introduced, they are bubbled through the solution for fifteen minutes. Sulphuric acid is used in each case.

The straining of a wire in electrolytic solution causes a biasing of the competing anodic and cathodic processes which determine the electrode potential. This biasing results in a change in potential approximated by the equation,

$$-\Delta V_{m} = \frac{KT}{Z \varepsilon} \ln \frac{\sum u_{i_0} \sum v'_{i_0}}{\sum u'_{i_0} \sum v_{i_0}}.$$
 (1)

Here  $v_{io}$  and  $u_{io}$  are the anodic reaction rates before and after strain, respectively, while the primed values are the corresponding reverse reaction rates. This relation is derived in reference 1.

In the derivation the reaction rates were assumed to show the following dependence on the potential, V,

$$v_{i} = v_{io} \exp\left(\frac{Z_{i} \alpha_{i} \varepsilon V}{KT}\right), v_{i}{'} = v_{io}{'} \exp\left(\frac{-Z_{i} (1 - \alpha_{i}) \varepsilon V}{KT}\right) \tag{2}$$

 $\alpha_i$  is the fraction of the voltage affecting the anodic reaction rate,  $v_i$ . The reaction velocities for V=0 are clearly  $v_{io}$  and  $v_{io}$ .

A schematic illustration of the maximum voltage increase obtained by straining a metal electrode is given in Fig. 1. At the steady-state, anodic and cathodic processes transfer charge across the electrical double layer at equal rates. Each anodic process has as its reverse a cathodic process, and the steady-state potential, obtained when these two rates are equal, is called the "pair potential" for this reaction. In the above diagram it is as sumed that the principal reactions occurring are those for the oxygen electrode and for the metal-metal ion electrode.

In cases where only two reaction pairs are important the electrode potential will lie between the two pair potentials and closer to the one with the faster reactions<sup>1</sup>.

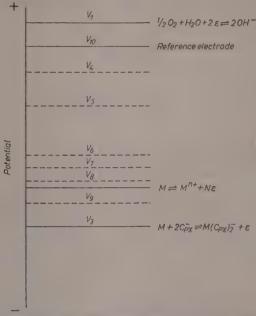


Fig. 1. —— Pair Potentials. 1. Oxygen electrode, 2. Average metal metal ion, 3. Average metal in complexer, 10. Reference electrode. — —— Steady-State Potentials. 4. Compact film, 5. Porous film, 6. Immediately after strain, 7. Severe strain, 8. Oxide free surface, 9. Strain in presence of complexer. Schematic illustration of pair potentials and steady-state potentials

Straining the metal changes the relative rates of the cathodic and anodic processes, causing a shift in electrode potential. This shift may be in either direction. Usually the potential shift on the wire electrode is negative. For a metal with a compact oxide film such as nickel, through which the rate of diffusion of metal ions is very slow, the steady-state potential will approximate the oxygen electrode. Upon straining the wire electrode and rupturing the oxide film, metal ions pass into solution more rapidly, causing a shift in potential in the

negative direction. In Fig. 1 this maximum potential change is indicated diagrammatically as  $V_6$ — $V_4$ . For more severe strains the maximum potential shift changes to  $V_7$ — $V_4$ , while in the presence of a

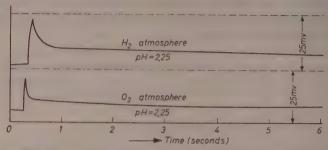


Fig. 2a. The effects of  $H_2$  and  $O_2$  on the electrode strain transient of iron

complexing agent the potential change becomes  $V_9$ — $V_4$ . For a metal such as iron which contains a porous oxide film, the steady-state potential will be considerably closer to that of the metal-metal ion

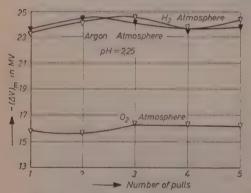


Fig. 2b. The effects of Oxygen, Hydrogen and Argon on the electrode strain transients of iron in  $H_{2}SO_{4}$ 

electrode than for a metal with a compact oxide film. This is due to the more rapid rate of diffusion of the metal ions through the film. Upon straining such a poorly protected metal, a comparatively small change in potential will be obtained, indicated by  $V_6-V_5$ . In solutions in which the oxide film is absent the steady-state potential lies very close to the metal-metal ion potential with little negative change upon straining. In fact, the potential shift is

sometimes even in the positive direction as is observed with copper in strong acid solutions<sup>2</sup>. A diagram similar to Fig. 1 is included in reference 1 where these questions are discussed in greater detail.

The types of potential versus time curves obtained when an iron wire is strained in different gases are shown in Fig. 2a. The effect of

oxygen upon an iron wire in sulfuric acid is shown in 2a and 2b. Since hydrogen and argon have identical effects, neither is significant except as it displaces oxygen. Since gases were only bubbled through the solutions for fifteen minutes before making measurements, some residual effect of oxygen remained. Hydrogen and argon increased the observed transients in iron by 8 millivolts, about 50%. The half decay time of the maximum potential also increased as oxygen was removed.

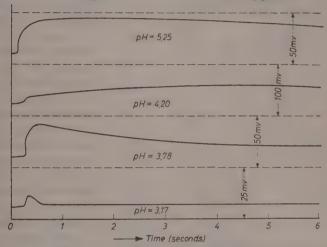


Fig. 3a. Nature of the electrode strain transient curves of iron at various Hydrogen ion concentrations

Thus Fig. 2a and 2b serve to emphasize the marked effect of oxygen in decreasing both the observed potential maxima and decay time. Clearly the reaction,

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\varepsilon \to 2OH^-$$
 (3)

is crucial in understanding the iron electrode, which is the main cathodic reaction.

An abrupt decrease in slope of the potential versus time curve in the decay process occurs when the oxygen is depleted at the metal interface. Subsequently, decay is slow, since it involves the slow diffusion of oxygen to the electrode.

As the rate of reaction (3) exceeds the rate

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2\varepsilon$$
 (4)

the transient maximum decreases in height.

70

Fig. 3a shows the effect of pH on the potential versus time curves of iron in sulphuric acid. The chief anodic processes are reactions (4) and (5).

$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \varepsilon.$$
 (5)

The experimental data indicate that reaction (4) has a much lower activation energy than does reaction (5). The sharp rise in potential

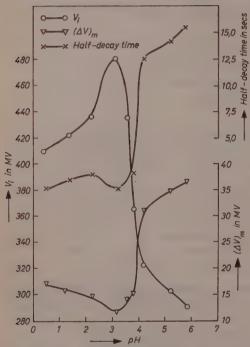


Fig. 3b. The effect of  $(H^+)$  on the strain electrometric measurements for the iron electrode

obtained at pH 3.17 is primarily attributable to reaction (4). The relatively slow rise and decay of the potential at higher hydroxyl ion concentrations is due primarily to reaction (5). At a pH of 4.20 one observes two distinct slopes; the first is due chiefly to the oxidation of iron to the ferrous state, and the second is then due to reaction (5).

At high values of the hydrogen ion concentration no percipitate of ferric hydroxide is formed. However, at low concentrations of hydrogen ion a precipitate of ferric hydroxide is readily observed. The pH at which this transition occurs is approxi-

mately 3.78. At this pH shorter rise and decay times are obtained than at higher hydroxyl ion concentrations. At a pH equal to 3.17 marked increases in the rates of potential build up and decay are observed.

At concentrations where the oxide film dissolves, the reverse of reaction (5) becomes important. Likewise, a fresh metal surface apparently

accelerates reactions such as the reverse of reaction (4), as shown by the rapid decay of the potential maximum. Although the reduction of hydrogen is important in the strain electrometry of copper in strong acids, the overvoltage on the iron electrode makes it un-

important. The pH effect from 0.5 to 6 is shown in Fig. 3b. Here the initial voltage, Vi, (measured with respect to a saturated calomel half-cell) becomes more positive as the pH changes from 3 to 6. This shift in the initial potential is due to the slowing of the reaction  $Fe \rightarrow Fe^{\pm \tau}$  $+2\varepsilon$  due to precipitation of  $Fe(OH)_3$  in the pores of the oxide film<sup>7</sup>. The greatest negative value of the initial voltage, Vi, is reached at a pH of approximately 3. At pH values below 3.17 the increased positive nature of the potential is due primarily to a

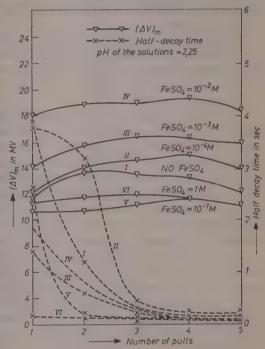


Fig. 4. The variation of electrode strain transients and half-decay times with ferrous ion concentration at constant pH

promoting of cathodic reactions on the cleaner metal surface. The rates of the cathodic reactions, such as the reduction of ferrous ion, of ferric to ferrous and of hydrogen ions are accelerated at higher negative potentials, all of which, together with the rapid reduction of oxygen, contribute to the minimum in  $-(\Delta V)_m$  and to the rapid decay rate observed near pH3.17. One observes also that there is an increase in the voltage amplitude  $(\Delta V)_m$  in going from a pH of approximately 3 to 0.5. This shift may be explained best by using Fig. 1. If at pH 3 we represent the iron electrode potential before strain as  $V_5$ , and

immediately after strain by  $V_6$ , the voltage amplitude becomes  $V_6-V_5$ . With a shift of the initial potential to more positive values, as observed in Fig. 3b, the voltage amplitude increases, provided the final voltage,  $V_6$ , remains constant. However, the final voltage also shifts to more positive values, partly cancelling out the increase in the transient maximum.

The variation of the electrode strain transients and decay time of iron at different concentrations of ferrous sulphate is shown in Fig. 4. The pH was adjusted to 2.25 by the addition of sulphuric acid. Each wire was strained several times as indicated on the abscissa at intervals of 30 seconds.

The initial voltages were measured with respect to a saturated calomel electrode and were found to remain at  $-440 + 12 \,\mathrm{mV}$  for all solutions used. This included one sample with no FeSO<sub>4</sub> added. BONHOEFFER (loc. cit.) also found that there was no correlation between the corrosion potentials of iron and the ferrous salt concentration. This unusual result arises because ferrous ion both oxidizes and reduces at the iron electrode. Since the net rate of electron transfer is small. there is little effect of  $Fe^{++}$  on the potential. Whether the strain transient is increased or decreased by Fe++ will depend upon which of the competing reactions of the ferrous ion is most important. Evidently as the ferrous ion concentration changes from zero to onehundredth molar, the oxidation reaction predominates, thus increasing  $-(\Delta V)_m$  with a generally lengthening decay time. However, at higher ferrous ion concentrations the reduction of ferrous iron becomes most important, bringing about smaller voltage amplitudes and more rapid decay rates.

With changing values of the hydrogen ion concentration quite different results due to ferrous ion are to be anticipated. This has been varified in exploratory measurements at a pH of 4.5 where the addition of ferrous ion was found to decrease the voltage maximum and also the decay rate.

Experimental data shown in Fig. 5 were obtained by putting several iron wires in solution. At regular intervals the initial voltage, the pH, and the strain transients were measured. The values obtained versus the time the wires were in solution are shown in Fig. 5. One observes that the pH increases and the initial voltage becomes more positive the longer the electrode is exposed to the solution. This increase in initial voltage is due to precipitation of  $Fe(OH)_3$  in the pores,

is discussed in connection with Fig. 3b. The increase in pH is attributable primarily to the reduction of oxygen. Hydrogen evolution is very slow<sup>7</sup> at this pH because of a high overvoltage for  $H^{+}$ .

In Fig. 5 one observes that the voltage amplitude increases with ime of soaking of the wires. This increase can be explained by reference

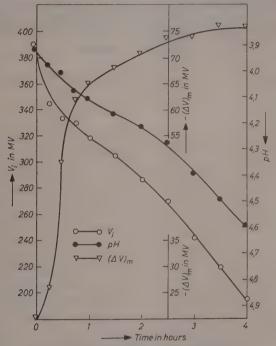


Fig. 5. The effects of polarization on iron wires in  $H_2SO_4$ 

to either Fig. 1 or to equation 3. In this connection we see that the most marked effect of soaking the iron wires in the 0.0001  $NH_2SO_4$  solution is to decrease  $v_{io}$ , the important prestrain anodic reaction rate. From equation 3 one sees a decrease in  $v_{io}$ , other effects being unchanged, causes an increase in the value of  $-(\Delta V)_m$ . From Fig. 1 the same conclusion is reached by observing that if with time the electrode potential  $V_i$ , shifts to more positive values. A greater potential change is obtained upon straining the wire, except as there is a compensating shift of the potential immediately after strain.

The strain electrometry of iron, although complicated, thus seen understandable in terms of the known catalytic and corrosion reactio occurring at the electrode surface. As more detailed strain electrometric results for iron and other metals are obtained quantitati theories of corrosion and catalysis at the metal electrolyte interface to be anticipated.

We wish to express our appreciation for support of this proje by the Atomic Energy Commission, Contract AT(11-1)82, Proje No. 1 and by the National Science Foundation.

University of Utah, Dept. of Chemistry Salt Lake City, Utah, USA

# er die Instabilitätserscheinungen bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Quecksilber

Von

W. C. GARDINER<sup>1</sup>

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6, 2, 58)

ie katalytische Zersetzung des  $H_2O_2$  an einer Hg-Oberfläche wurde untersenahme von elektrochemischen Methoden untersucht. Dabei stand die ärung des von Bredie entdeckten oszillierenden Verhaltens und der eitung von Aktivwellen auf dem passiven Metall im Vordergrund. Durch näre Stromspannungsmessungen und Einschaltkurven wurde der dynatron-Charakter der Stromspannungskurven bestimmt. Die Ergebnisse früherer den über dieses recht komplizierte System werden unter Berücksichtigung gebnisse der elektrochemischen Versuche diskutiert.

Rahmen ihrer Arbeiten über die heterogene Zersetzung des stellten Bredig u. Mitarb. eine unter gewissen Bedingungen disch unterbrochene Katalyse unter Bildung und Auflösung von baren Oxydschichten im Falle der Quecksilberkatalyse fest. Nach Mitteilungen<sup>2-7</sup> hängt die Art des Vorganges von dem pH-Wert ösung, der  $H_2O_2$ -Konzentration, Temperatur, Art und Konzender Fremd-Ionen, aufgezwungener Polarisation und früherer indlung des Systems ab. Während in alkalischer Lösung der Zeruf einer blanken Hg-Oberfläche sehr heftig verläuft, geht er in Lösung unter Bildung einer gelbbraunen Deckschicht stark

Derzeitige Anschrift: Harvard University, Dept. of Chemistry, Cambridge, U.S.A.

G. Bredig und J. Weinmayer, Z. physik. Chem. 42 (1903) 601.

E. WILKE, Diss. Heidelberg 1904.

G. Bredig, Biochem. Z. 6 (1907) 283.

G. Bredig und E. Wilke, Biochem. Z. 11 (1908) 67.

A. von Antropoff, Z. physik. Chem. 62 (1908) 513.

G. Bredig und T. A. Stark, Z. physik. Chem., Abt. B 2 (1928) 282.

zurück. Bei mittleren pH-Werten kommen Oszillationen und die Bildung metastabiler Oberflächenzustände vor. Die Vorgänge sind empfindlich gegen sehr kleine Fremdionenkonzentrationen. Mit den Änderungen im Oberflächenzustand sind Potentialänderungen verknüpft, die gleichzeitig mit den Änderungen in der Geschwindigkeit der  $O_2$ -Entwicklung und in der Farbe der Oberfläche auftreten. Der Einfluß der Lösungszusammensetzung und der Polarisation auf die Form der auftretenden Pulse wurden festgestellt.

In neuerer Zeit hat das Hg- $H_2O_2$ -System von physiologischer Seite Interesse gefunden wegen der Analogien zwischen diesem und oszillie-

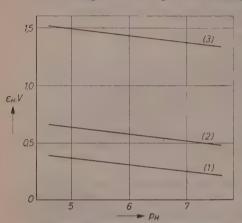


Abb. 1. Potential-pH-Diagramm für das Hg- $H_2O_2$ -System

renden oder reizbaren Systemen in der Natur. Bethe<sup>8</sup> untersuchte den Einfluß der Lösungszusammensetzung und der Polarisation auf die Form periodischen oder durch Reiz ausgelösten Pulse und auf den pH-Wert des Überganges von kontinuierlicher Katalyse in Passivität. Seine Arbeiten wurden fortgesetzt von Ernst<sup>9</sup>, der eingehende Versuche über die Oszillationen durchführte, Vis<sup>10</sup> ist es gelungen, aus diesem System ein Modell der Nervenleitung zu konstruieren, indem er einen mit Quecksilber be-

deckten Silberdraht in eine passend gepufferte  $H_2O_2$ -Lösung eintauchen ließ. Die Aufklärung des elektrochemischen Hintergrundes der Beobachtungen dieser Autoren wurde zum Ziel der vorliegenden Arbeit gemacht.

## Übersicht

Die Thermodynamik des  $Hg-H_2O_2$ -Systems im Bereich mittlerer pH-Werte geht aus Abb. 1 hervor. Die  $E_H$ -Werte für die Oxydation und Reduktion des  $H_2O_2$  wurden für  $C_{H_2O_2}=4$  m berechnet, was ein

<sup>10</sup> V. Vis, J. gen. Physiol. 38 (1954) 17.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> A. Bethe, Z. Naturforsch. 3b (1948) 69.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> K. Ernst, Pflügers Arch. ges. Physiol. 254 (1951) 79.

pischer Wert für den  $H_2O_2$ -Gehalt im Gebiet der oszillierenden atalyse ist. Für die Oxydation des  $H_2O_2$  zu Sauerstoff

$$H_2O_2 \to O_2 + 2H^+ + 2e$$
 (1)

egibt sich ein  $E_H$ -Wert, der stets um 270 mV niedriger liegt als der er Oxydation des Quecksilbers

$$Hg + H_2O \to HgO + 2H^+ + 2e$$
 (2)

der

$$Hg + OH^- \to HgO + H^+ + 2e,$$
 (2')

/ährend für die Reduktion des  $H_2O_2$  zu Wasser

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$$
 (3)

in stets um 840 mV höher liegender Wert erhalten wird. Es gelten nach OURBAIX, DELAHAY und VAN RYSSELBERGE<sup>11</sup>, <sup>12</sup>

$$\begin{split} E_1 &= 0.68 - 0.0591 \ pH - 0.0295 \ \log \frac{C_{H_0O_0}}{Po_0} \\ E_2 &= 0.927 - 0.0591 \ pH \\ E_3 &= 1.77 - 0.0591 \ pH + 0.0295 \ \log C_{H_0O_0}. \end{split}$$

Das Quecksilber kann auch zu  $Hg^{++}$ -Ionen oxydiert werden, die iber wegen des kleinen Ionenproduktes des  $Hg(OH)_2$  gleich in undissociiertes HgO übergehen:

$$Hg \rightarrow Hg^{++} + 2e$$
 (2")

$$Hg^{++} + 2OH^{-} \rightarrow Hg(OH)_{2}$$
. (4)

Es gelten 13, 14:

$$\begin{split} E_4 &= 0{,}931 - 0{,}0591 \; pH \\ K_{Hg(OH)_3} &= C_{Hg++} \; C^2_{OH-} = 4 \cdot 10^{-26} \, . \end{split}$$

Das Ionenprodukt vermittelt im Falle des Quecksilberoxyds einen falschen Eindruck von seiner Löslichkeit, denn in einer gesättigten Lösung des HgO ist nur ein geringer Teil der gelösten Substanz disso-

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> M. POURBAIX, P. DELAHAY und P. VAN RYSSELBERGE, Comptes rendus de II<sup>c</sup> Réunion du CITCE, Mailand 1950, S. 3. Für weitere Daten über die Phermodynamik des  $H_2O_2$  siehe M. G. EVANS, N. S. HUSH und N. URI, Quarterly Rev. (Chem. Soc., London) 6 (1952) 186.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> P. Delahay, M. Pourbaix und P. van Rysselberge, Comptes rendus de IIIe Réunion du CITCE, Bern 1951, S. 15.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> W. LATIMER, Oxidation Potentials, New York 1938, S. 165.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> A. B. GARRETT und A. E. HIRSCHLER, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 299. Dort weitere Literaturangaben.

ziiert. Während in neutraler Lösung  $C_{Hg++}=4\cdot 10^{-12}$  ist, lösen sich in Wasser nach sorgfältigen Messungen von Garrett und Hirschler 14 2,3 ·  $10^{-4}$  Mol HgO/Liter. Für die Bildung einer HgO-Schicht an einer Hg-Oberfläche muß also im neutralen pH-Bereich mit der Überschreitung von Konzentrationen dieser Größenordnung in der Nähe der Phasengrenze gerechnet werden.

Aus Abb. 1 können wir entnehmen, daß das  $H_2O_2$  in Kontakt mit Quecksilber vom thermodynamischen Standpunkt aus niemals stabil sein kann, denn das  $H_2O_2$  ist als Oxydationsmittel stets um 840 mV positiver als Quecksilber und als Reduktionsmittel um 270 mV negativer. Danach vermag das  $H_2O_2$  abwechselnd das Quecksilber zu oxydieren und das Quecksilberoxyd zu reduzieren, was zu einem einfachen Zerfall des  $H_2O_2$  in Sauerstoff und Wasser durch Addition der Reaktionen (1) und (3) führt:

$$2H_0O_0 \to 2H_0O + O_0$$
. (5)

Dabei nimmt das Quecksilber an der Zerfallsreaktion lediglich als Katalysator teil und bleibt am Ende der Zersetzung unverändert. Ältere Vorstellungen über die Rolle des Katalysators in der Katalyse des  $H_2O_2$ -Zerfalls gehen auch von Überlegungen dieser Art aus. Von dem Ablauf der Reaktion in alkalischer Lösung aus zu urteilen, könnte diese Vorstellung im Falle der Hg-katalysierten Zersetzung vielleicht richtig sein  $^{15}$ . Da die Katalyse aber in saurer Lösung unter Bildung von Deckschichten fast vollkommen aufgehoben wird und beim Übergang zu höheren pH-Werten metastabilen und periodischen Charakter aufweist, muß diese Auffassung als übersimplifiziert aufgegeben werden. Für die Deutung dieser recht komplizierten Vorgänge müssen kinetische Gesichtspunkte herangezogen werden.

Bei der Hg-katalysierten Zersetzung treten im neutralen bis schwach sauren pH-Bereich, ganz abgesehen von der Schichtbildung, solche Labilitäten und Hysterese-Effekte in Erscheinung, daß quantitative Messungen kinetischer Daten mit der heutigen Versuchstechnik kaum durchführbar sind. Deshalb sind wir hier gezwungen, für unsere Vorstellungen über die Art der möglichen Elektrodenreaktionen an der Hg-Oberfläche auf Erfahrungen zurückzugreifen, die in Untersuchungen über die Katalyse an anderen Metalloberflächen gesammelt worden sind.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Die Zersetzung in stark alkalischer Lösung wurde von V. S. BAGOTSKII und I. E. Jablokova elektrochemisch untersucht. Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 95 (1954) 1219; 85 (1952) 599.

Auf die Möglichkeit einer Mitwirkung der Radikale OH und HO, 1 der Zersetzungsreaktion haben schon Haber und Willstätter 16 ingewiesen. Diese Annahme ist für die homogene Zersetzung in aehreren eingehenden Untersuchungen bestätigt worden 17. Für die eterogene Reaktion auf Metalloberflächen sind von Weiss 18 und päter auch Dowden 19 ähnliche Reaktionsschemen entwickelt worden, vorin das Metall die Rolle des Redox-Systems in der homogenen Zeretzung übernimmt. Weiss diskutiert die Implikationen seiner Vortellungen an Hand experimenteller Befunde über die Katalyse an Pt-, Au-, Pd-, Ag- und Zn-Oberflächen. Seitdem haben auch Gerischer ind Gerischer<sup>20</sup> in ihrer elektrochemischen Untersuchung der Zeretzung an Platin eine Bestätigung der Weissschen Annahmen geunden. Hickling und Wilson<sup>21</sup> schließen aus ihren Versuchen über lie anodische Zersetzung an verschiedenen Metallen auf die Mitwirkung on Radikalen in ähnlicher Weise.

Nach Weiss wirkt in den Zerfallsreaktionen das Metall nur als Elektronendonator oder -akzeptor. An der Metalloberfläche werden lurch zwei unabhängige elektrochemische Reaktionen Radikale geoildet:

$$HO_2^- \to HO_{2ads} + e$$
 (6)

$$H_2O_2 + e \rightarrow OH_{ads} + OH^-. \tag{7}$$

Die Radikale können dann weiter reagieren nach

$$HO_{2ads} \rightarrow O_2 + H^+ + e \text{ oder } HO_{2ads} \rightarrow O_{2ads}^- + H^+$$
 (8)

$$O_{2ads}^{-} \rightarrow O_2 + e \tag{9}$$

$$OH_{ads} + e \rightarrow OH^-.$$
 (10)

Außerdem besteht die Möglichkeit einer Kettenreaktion ohne Beeiligung der Metallelektronen:

$$OH_{ads} + H_2O_2 \rightarrow HO_{2ads} + H_2O \tag{11}$$

$$HO_{2ads} + H_2O_2 \to OH_{ads} + O_2 + H_2O$$
 (12)

$$HO_{2ads} + OH_{ads} \rightarrow O_2 + H_2O$$
. (13)

<sup>16</sup> F. HABER und R. WILLSTÄTTER, Ber. dtsch. Chem. Ges. 64 (1931) 2844.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Zusammenfassend bei J. Weiss, Advances in Catalysis IV, New York 1952,

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> J. Weiss, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1547.

<sup>19</sup> D. A. Dowden und P. W. REYNOLDS, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 184.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> R. Gerischer u. H. Gerischer, Z. physik. Chem. Neue Folge 6 (1956) 178.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> A. Hickling und W. H. Wilson, J. electrochem. Soc. 98 (1951) 425.

Gerischer und Gerischer vermuten auf Grund ihrer Ergebniss über die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten, daß noc zwei Parallel-Reaktionen in der Einleitung der Zersetzung eine Rollspielen:

$$H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H^+ + e$$

$$H_2O_2 + H^+ + e \rightarrow OH_{ads} + H_2O.$$
 (1)

Parallel zu (10) soll ferner ablaufen:

$$OH_{ade} + H^+ + e \rightarrow H_2O. \tag{16}$$

Nach Ansicht dieser Autoren verläuft die Zersetzung in alkalische Lösung vorwiegend über die Kettenreaktion, während sie in neutrale und saurer Lösung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Treffen diese Annahmen über die Reaktionsschritte auch für di Hg-Katalyse zu, so haben wir es mit einem recht verwickelten Gemise von möglichen Elektrodenvorgängen zu tun. Zu den oben angeführte vier anodischen und vier kathodischen Durchtrittsreaktionen komme die Hg-Oxydationen nach (2), (2') und (2'') noch hinzu.

Von der Miteinbeziehung von Quecksilberoxydationen, die über Reaktione mit den adsorbierten Radikalen oder über Quecksilberionen ablaufen, möchte wir hier Abstand nehmen, obwohl diese Reaktionen unter Umständen energe tisch bevorzugt sein könnten. Erstens würde die Zahl der Reaktionen dadure nur weiter ins Unübersichtliche steigen, zweitens passen die Messungen de Flade-Potentials zu der Annahme, daß die Schichtbildung über (2) und (erfolgt.

Sind wir im Übergangsgebiet zwischen dauernder Aktivität un Passivität, so haben wir noch die zusätzliche Komplikation, daß di Oberfläche teils blank, teils mit Oxyd bedeckt ist. Deshalb werde wir erstens mit dem Auftreten von Lokalströmen rechnen müsser zweitens müssen wir beachten, daß die Bildung oder Auflösung de Oxydschicht auch noch von dem Ablauf der Zersetzung dort beeir flußt wird, da sie sich auch — gehemmt — auf dem Oxyd weite abspielt. Auf diese letzteren Komplikationen werden wir später zu rückkommen.

Fassen wir nun das Hg- $H_2O_2$ -System als Mischelektrode auf, di natürlich im Gebiet der Schichtbildung in eine "heterogene Misch elektrode" übergeht, so ist der kathodische Teilstrom durch die Summ der Beiträge der Reaktionen (7), (10), (15) und (16), der anodisch Teilstrom durch die Summe der Beiträge der Reaktionen (2), (2' (2"), (6), (8), (9) und (14) gegeben. Für die bei einer Überspannung  $\eta$  fließenden Teilströme gelten unter Vernachlässigung der Kettenreaktionen:

$$\begin{split} j_{-} &= K_{7}C_{H_{2}O_{2}} \exp\left(-\alpha_{7}\eta\,F/RT\right) + K_{10}\dot{q}_{OH}\,\exp\left(-\alpha_{10}\eta\,F/RT\right) \\ &+ K_{15}C_{H_{2}O_{1}}\,C_{H^{+}}\,\exp\left(-\alpha_{15}\eta\,F/RT\right) \\ &+ K_{16}q_{OH}\,C_{H^{+}}\exp\left(-\alpha_{16}\eta\,F/RT\right) \\ j_{+} &= K_{2}\exp\left(\alpha_{2}\eta\,F/RT\right) + K_{2'}\,C_{OH^{-}}\exp\left(\alpha_{2'}\,\eta\,F/RT\right) \\ &+ K_{2''}\exp\left(\alpha_{2''}\,\eta\,F/RT\right) \\ &+ K_{6}\,C_{HO_{1}^{-}}\exp\left(\alpha_{6}\eta\,F/RT\right) + K_{8}q_{HO_{2}}\exp\left(\alpha_{8}\eta\,F/RT\right) \\ &+ K_{9}\,q_{O_{1}^{-}}\exp\left(\alpha_{9}\eta\,F/RT\right) + K_{14}\,C_{H_{2}O_{3}}\exp\left(\alpha_{14}\eta\,F/RT\right). \end{split}$$

Hierbei bedeuten die q die Bedeckungsgrade, die  $\alpha$  die den Geschwindigkeitskonstanten K entsprechenden Durchtrittsfaktoren. Die Beteiligung der Kettenreaktionen (11), (12), (13) verkleinert die stationären q-Wert $\epsilon$ . Für den Anteil von Reaktion (6) können wir unter Berücksichtigung des Gleichgewichts

$$\begin{split} H_2O_2&\rightleftharpoons H^+ + HO_2^-,\, K_{H_2O_2}=2\cdot 10^{-12}\,\,^{22}\,\, {
m auch \; schreiben} \ K_6\cdot 200\cdot C_{H_2O_2}\cdot C_{OH^-}\exp{(lpha_6\eta\; F/RT)}. \end{split}$$

### Versuchsergebnisse

Der Aufbau der Mcßzelle geht aus Abb. 2 hervor. Ungefähr 100 cm³ der Versuchslösung wurden in einem Gefäß von 36 mm Innendurchmesser 20 cm³ Quecksilber überschichtet. Als Gegenelektrode diente eine Platinscheibe von

30 mm Durchmesser, die für potentiostatische Messungen ungefähr 15 mm, für galvanostatische Messungen ungefähr 90 mm oberhalb des Quecksilbers angebracht war. Die Potentiale wurden gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen, die mit der Meßzelle über eine Haber-Luggin-Kapillare verbunden war, deren Höhe über dem Quecksilberspiegel mit Hilfe eines Kathetometers auf 0,5 mm eingestellt wurde.

Die potentiostatischen Messungen wurden mit einem von H. Wenking <sup>23</sup> entwickelten Potentiostaten durchgeführt, der mit einer Bandbreite von 0–5 KHz und einem effektiven Innenwiderstand von ungefähr  $10^{-2} \Omega$  das Potential des Quecksilbers bis zu Strömen von 200 mA auf etwa  $\frac{1}{10}$  mV konstant halten konnte. Für galvanostatische Messungen wurden die Spannungen Anodenbatterien entnommen und nach einer Potentio-



Abb. 2. Meßzelle

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> M. G. Evans und N. Uri, Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 224.

<sup>23</sup> H. WENKING, unveröffentlicht.

Z. physik. Chem. Neue Folge, Bd. 15, Bonhoeffer-Gedenkbd.

meterschaltung über einen Widerstand, der im Gebiet der Nicht-Stationaritä mindestens  $10~K\Omega$  betrug, an die Zelle gelegt. Der Verlauf der Einschaltkurver wurde mit einem Siemens-Schleifenoszillographen registriert, dessen Bandbreite ungefähr  $0-1,2~\mathrm{KHz}$  betrug.

Für die Herstellung der Versuc hslösungen wuren nur pA-Reagenzien und bidestilliertes Wasser benutzt. Versuche, das verwendete Perhydrol von Mercl von etwaigen oberflächenaktiven Substanzen chromatographisch zu befreien brachten keine Erhöhung der Oberflächenspannung und keine merkliche Verbesserung in der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, so daß diese Vorkehrung nicht weiter vorgenommen wurde. Das Quecksilber wurde nach der üblicher Vorbehandlung mit Salpetersäure zweimal in vacuo destilliert. Die pH-Werte wurden mit Acetatpuffern eingestellt und mit einer Glaselektrode gemessen. Vo

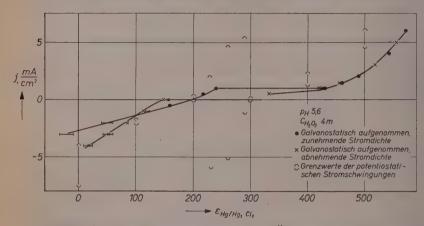


Abb. 3. Stationäre Stromspannungskurve im Übergangsbereich zwischen aktiver Katalyse und Passivität

jedem Versuch wurden Meßzelle, Gegenelektrode und Kapillare mit Salpetersäure gereinigt. Die Messungen wurden gleich nach der Zugabe der Versuchslösung durchgeführt, bevor die Zersetzung zu einer wesentlichen Änderung in der  $H_0O_0$ -Konzentration führte,

In Anbetracht der schon von Bredig festgestellten Empfindlichkeit der Katalyse gegen Fremdionen wurde von der Zugabe eines Fremdelektrolyten Abstand genommen. Um die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen, wurde die Konzentration des Puffers sehr hoch gewählt, unter der Annahme, daß die Katalyse dadurch weniger beeinflußt würde als durch die Gegenwart von Ionen größerer Adsorptionsfähigkeit an Quecksilber. Der spezifische Widerstand einer typischen Versuchslösung kam dadurch auf etwa 100 Ωcm.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Der Verlauf der stationären Stromspannungskurven zeigt eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Außenschaltung (Abb. 3).

Bei der galvanostatischen Anordnung bewirkt der Eintritt der Passivierung bei zunehmender anodischer Stromdichte einen einmaligen Übergang zur passiven Stromspannungskurve, während die Aktivierung bei abnehmender Stromdichte gleichfalls eine einmalige Änderung des Potentials hervorruft. Die galvanostatischen Kurven zeigen ferner starke Hysterese-Effekte. Bei der potentiostatischen Anordnung treten dagegen Schwingungen im ganzen Übergangsgebiet zwischen Aktivität und Passivität auf. Der Strom schwingt nicht, wie bei anderen Systemen, stetig von einem Grenzwert zum anderen,

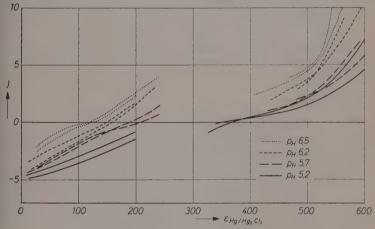


Abb. 4. Abhängigkeit der Stromspannungskurve vom pH

sondern bleibt manchmal längere Zeit auf intermediären Werten. Obwohl die Grenzwerte der beobachteten Ströme auf der aktiven bzw. passiven Kurve liegen, haben wir es hier also eher mit einem langsamen, irregulären Pendeln zwischen den Grenzwerten als mit echten Oszillationen zu tun.

Die große Labilität ermöglicht ferner nur eine qualitative Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Stromspannungskurven. Die Ergebnisse von zehn Versuchsreihen mit fünf Lösungen sind in Abb. 4 skizziert. Hierfür wurden der größeren Übersichtlichkeit halber nur die Mittelwerte der Schwingungen aufgezeichnet. Die Tendenz nach höheren anodischen Strömen für Lösungen hoher pH-Werte kommt hier deutlich zum Ausdruck; außerdem liefert diese Aufstellung ein gutes Maß für die quantitativen Veränderungen. Lösungen höherer und niedrigerer pH-Werte als hier aufgezeichnet zeigen qualitative Irreproduzierbarkeit bei den hohen Polarisationen, die für die Einstellung der Übergangsgebiete notwendig sind.

Auch außerhalb des Übergangsgebietes treten sowohl bei der potentiostatischen wie auch bei der galvanostatischen Anordnung nicht-stationäre Zustände auf. Bei großer anodischer Polarisation findet man irreversible Verschiebungen des Potentials unter Bildung größerer Mengen Quecksilberoxyds. Bei großer kathodischer Polarisation kommen schnelle Schwingungen vor, die mit zunehmender Polarisation in der Amplitude und in der Frequenz größer werden Auffallend ist, daß diese Schwingungen kurz vor dem Übergangsgebiet stark zurückgehen.

In vielen Fällen, besonders nach langer anodischer Polarisation mit der potentiostatischen Meßanordnung, ging die Katalyse aus unaufgeklärten Gründen in eine heftige, unkontrollierbare Zersetzung mit starker Wärmeentwicklung über. Vermutlich treten dabei unter Mitwirkung heterogener Elektroden ganz neue Oberflächenzustände in Erscheinung.

Bei der Untersuchung der Schichtbildung mit Hilfe von Einschaltversuchen wurden zum Vergleich ähnliche Versuche in Lösunger desselben pH-Wertes, aber ohne  $H_2O_2$ -Gehalt vorgenommen  $^{24}$ . Alle hier abgebildeten Einschaltkurven wurden bei pH=5,6 aufgenommen für die  $H_2O_2$ -haltigen Lösungen wurde  $C_{H_2O_2}=4$  m gewählt. Stationäre Messungen ohne  $H_2O_2$ -Gehalt zeigen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von EL Wakkad eine Oxydschichtbildung bei anodischer Polarisation in der Nähe von  $E_H=+600$  mV.

Abb. 5 zeigt das Verhalten der galvanostatischen Einschaltkurven. Bei der Schichtbildung ohne  $H_2O_2$ -Gehalt bleibt das Potential bis ungefähr 30 Sekunden nach dem Einschalten des anodischen Stromes auf einem Wert von  $E_H=610\,\mathrm{mV}$ , wonach es langsam auf  $E_H=5,7\,\mathrm{V}$  steigt. Während der Anlaufzeit verliert das Quecksilber seinem Hochglanz, beim späteren Anstieg fällt ein basisches Salz aus.

Bei dem Umschaltversuch in  $H_2O_2$ -haltiger Lösung verläuft die Kurve von Grund auf anders. Das Potential springt nach ganz kurzem Aufenthalt beim Flade-Potential sofort auf den stationären anodischen Wert. Die visuelle Beobachtung zeigt, daß die blanke Quecksilberoberfläche sofort mit einer gelb-braunen Oxydschicht bedeckt wird, unter

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> Versuche über die Oxydschichtbildung auf Quecksilber sind auch von EL WAKKAD durchgeführt worden. EL WAKKAD und EL WAKKAD, J. Phys. u. Colloid Chem. 54 (1950) 1371; J. physic. Chem. 56 (1952) 621.

Beendigung der  $O_2$ -Entwicklung. Durch Vergleichen mehrerer Kurven stellt man fest, daß der Wert des Flade-Potentials bei möglichst gleichgehaltenen Einschaltbedingungen nicht konstant bleibt, was bedeutet, daß er von dem offenbar zeitlich veränderlichen Adsorptionszustand der Hg-Oberfläche im Ausgangszustand abhängt. Auch bei der Kurve

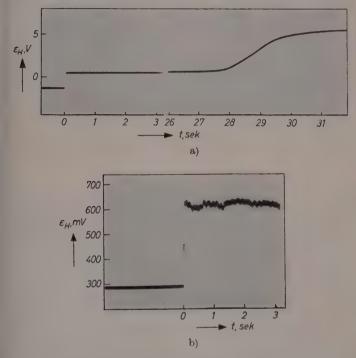
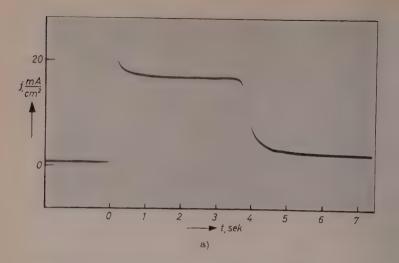


Abb. 5. Galvanostatische Einschaltkurven. a)  $c_{H_2O_2}=0$ , Stromdichte von -8.0 auf +8.0 mA/cm² umgeschaltet. b)  $c_{H_2O_2}=4$  m, Stromdichte von -4.0 auf +4.0 umgeschaltet

für die Auflösung der Oxydschicht bleibt das Potential bei manchen Aufnahmen eine Zeitlang beim Flade-Potential, obwohl es hier wegen der größeren Unregelmäßigkeiten nicht so deutlich ist. Die Aufnahme eines Flade-Potentials hängt bei diesem System sehr von dem jeweiligen Oberflächenzustand ab. Mit der hier benutzten Meßanordnung findet man etwa bei jeder vierten Einschaltkurve einen merklichen Knick beim Flade-Potential, bei Versuchen ohne äußere Polarisation



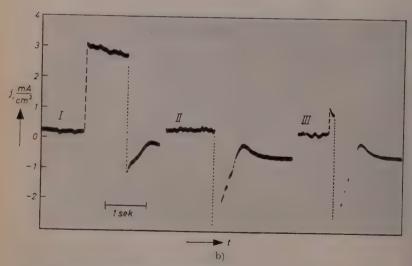
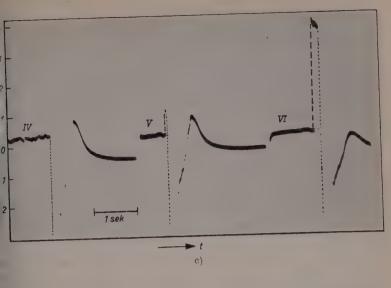
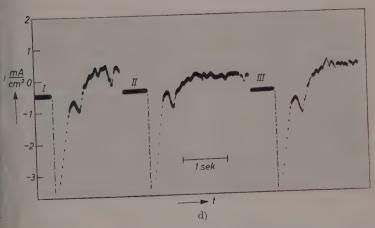


Abb. 6. Potentiostatische Einschaltkurven. a)  $c_{H_2O_4}=0$ , Potential von  $E_{H_3/H_{22}\ Cl_2}=0$  auf + 600 mV geschaltet. b, c)  $c_{H_2O_4}=4$  m, Aktiv $\rightarrow$ Passiv-Übergänge. Das Potential wurde von  $E_{H_2/H_{22}\ Cl_2}=+$  220 auf + 320 mV geschaltet. d) Passiv $\rightarrow$ Aktiv-Übergänge bei der Potentialänderung + 320  $\rightarrow$  + 220 mV. .......Aktiv $\rightarrow$ Passiv-Übergang.  $\cdots$  Passiv $\rightarrow$ Aktiv-Übergang. ..... Stromsprung auf der Aktivkurve





in einer Nervenmodellanordnung, über die an anderer Stelle berichtet wird 25, noch seltener.

Hier sei noch bemerkt, daß der Sprung im Potential nicht unbedingt gleichzeitig mit dem Auftreten der gelben Farbe an der

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Journal of General Physiology, in Vorbereitung,

Hg-Oberfläche eintritt. Galvanostatische Versuche mit verdünnten  $H_2O_2$ -Lösungen, bei denen die Schichtbildung wesentlich langsamer erfolgt, zeigen deutlich, daß die Oberfläche nach dem Sprung im Potential noch eine blanke Farbe hat, obwohl die  $O_2$ -Entwicklung sofort stark zurückgeht. Die Schichtfarbe wird dann langsam dunkler unter Zunahme des Potentials. Dies deutet darauf hin, daß die Oxydschicht mit der Zeit dicker und als Elektrode edler wird. Diese Beobachtung wurde auch bei der Aufnahme der stationären Stromspannungskurven mehrmals gemacht.

Abb. 6a zeigt eine potentiostatische Einschaltkurve für  $C_{H_1O_3}=0$ . Nach einer Kapazitätsspitze bleibt die Stromdichte auf dem Wert  $i=18 \text{ mA/cm}^2$ , bis die Oxydschicht ihre stationäre Dicke erreicht hat, wonach der Strom auf einen sehr kleinen Wert — nicht wesentlich verschieden von dem vor der Schichtbildung — zurückgeht. In Lösungen ohne  $H_2O_2$ -Gehalt fallen also die aktive und passive Stromspannungskurve beinahe zusammen.

Die potentiostatischen Einschaltkurven für  $H_2O_2$ -haltige Lösungen zeigen untereinander auffallende qualitative Unterschiede bei möglichst gleich gehaltenen Versuchsbedingungen (Abb. 6b, c, d). Beim Einschalten einer höheren anodischen Polarisation (6b, c) kann der Strom vor dem Übergang zum passiven Zweig auf einer höheren anodischen Stromdichte kurze Zeit verweilen oder auch direkt auf die passive Kurve springen. Auf der passiven Kurve fließt der Strom zunächst in kathodischer Richtung, wird aber schnell anodisch und sinkt dann langsam wieder auf den stationären passiven Wert. Beim Einschalten einer weniger anodischen Polarisation (6d) fließt der Strom sofort in kathodischer Richtung unter Auflösung der Oxydschicht, kommt dann aber schnell auf den stationären aktiven Wert. Die kleinen Auslenkungen vor der Einstellung des stationären Stromwerts sind echte Effekte und waren bei allen Versuchen qualitativ reproduzierbar.

Weitere Beobachtungen sind in der Diskussion angeführt.

#### Diskussion

Die vorliegenden Ergebnisse lassen sich an Hand der von Franck <sup>26,27</sup> entwickelten allgemeinen Behandlung der Instabilitätserscheinungen an passivierbaren Metallen interpretieren. Hierfür sind in Abb. 7 die

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> U. F. Franck, Z. physik. Chemie Neue Folge 3 (1955) 183.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> U. F. Franck, Vortrag auf der Diskussionstagung über die Passivität der Metalle. Heiligenberg, 1957.

nodischen und kathodischen Zweige der Stromspannungskurve zuammen mit den möglichen Lagen der "Widerstandsgeraden" schemaisch dargestellt.

Für die stationäre potentiostatische Messung mit zunehmender anodischer Polarisation wird die Widerstandsgerade A von links nach echts verschoben, wobei ihr Schnittpunkt mit der Stromspannungszurve die jeweilige Stromdichte bestimmt. Kommt man nun zum schraffierten Gebiet, so entsprechen die beobachteten Schwingungen Schnittpunkten, die unterhalb der aktiven Kurve liegen. Es liegen also

in unmittelbarer Nähe der aktiven Kurve ..Misch-Stromspannungskurven", die edleren Oberflächenzuständen entsprechen. Aus der Beobachtung, daß die Stromdichte in diesem Gebiet auch längere Zeit auf niederen Werten bleiben kann, können wir schließen, daß der Ablauf der Katalyse jetzt zu einer metastabilen, edler wirkenden Oberflächenbedeckung zu führen vermag. Sind wir nun unweit des FLADE-Potentials, so sind bei den Schwingungen

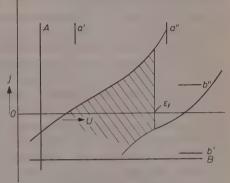


Abb. 7. Aktive und passive Stromspannungskurven. A bzw. B = potentiostatische bzw. galvanostatische Widerstandsgeraden.  $E_f$  = potentiostatisch gemessenes Flade-Potential

ins Gebiet positiveren Potentials vorübergehend oxydierte Flächen auf der Hg-Oberfläche sichtbar, wobei die  $O_2$ -Entwicklung infolge der starken Lokalströme viel heftiger wird. Fällt die Widerstandsgerade durch das Flade-Potential, dann oszilliert das System von vollständiger Aktivität zu vollständiger Passivität. Überschreiten wir das FLADE-Potential, so verlassen wir das schraffierte Gebiet, die Schwingungen und die heftige  $O_2$ -Entwicklung hören auf, und die Oberfläche bleibt dauernd passiv. Die Verschiebungen in der Stromspannungskurve oberhalb des Flade-Potentials sind auf Änderungen in der Dicke und Beschaffenheit der Oxydschicht zurückzuführen.

Für die stationäre galvanostatische Messung mit zunehmender anodischer Belastung wird die Widerstandsgerade B nach oben verschoben. Für die Potentialschwingungen links von dem schraffierten

Gebiet gelten dieselben Deutungen für alle Widerstandsgeraden, nämlich, daß dieser Teil der Stromspannungskurve von dem variierenden, durch den Ablauf der Katalyse bestimmten Bedeckungszustand beeinflußt wird. Beim Eintritt ins Übergangsgebiet liegen aber für B ganz andere Verhältnisse vor wie für A. B hat dann gleichzeitig zwei Schnittpunkte mit der Stromspannungskurve, wovon der passive nicht von Misch-Stromspannungskurven benachbart ist. Der Übergang zum passiven Zweig erfolgt also bei der galvanostatischen Anordnung in einer einmaligen Auslenkung des Potentials. Die auch bei der potentiostatischen Schaltung auftretenden Verschiebungen am passiven Zweig bewirken mit der galvanostatischen Anordnung in der Regel beim Rückgang zum aktiven Zweig Hysterese-Effekte, die sowohl zu niedrigeren wie auch zu höheren Übergangspotentialen führen können.

Die potentiostatischen Einschaltkurven entsprechen plötzlichen Verschiebungen der Widerstandsgeraden A von a' nach a'' oder umgekehrt, die galvanostatischen entsprechen Verschiebungen der Widerstandsgeraden B von b' nach b'' oder von b'' nach b'. Bei weitem einfacher ist der galvanostatische Fall. Hier springt das Potential sofort nach dem Umschalten zum höheren anodischen Strom auf das Flade-Potential, nach vollendeter Schichtbildung dann sofort weiter auf den passiven Wert. Obwohl in umgekehrter Richtung der Übergang wegen der langsam ablaufenden Schichtauflösung, die bei keinem so scharf definierten Potential stättfindet, weniger aufschlußreich ist, sind auf manchen Aufnahmen ebenfalls deutliche Haltepunkte beim Flade-Potential zu erkennen.

Die potentiostatisch aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven zeugen von der Kompliziertheit des Systems und liefern gleichzeitig die Erklärung für die Bredigsche periodische Katalyse.

Auf den Aktiv -> Passiv-Kurven entsprechen die anodischen Haltepunkte Zuständen, die noch auf dem Aktivzweig liegen, während der unstetige Übergang zur kathodischen Stromdichte dem Abschluß der Bildung einer lückenlosen Oxydschicht zuzuordnen ist. Sogleich nimmt die kathodische Stromdichte ab, was einer Verschiebung der Stromspannungskurve nach links gleichkommt und für die potentiostatischen (und stromlosen) Oszillationen Voraussetzung ist. Unaufgeklärt bleiben noch die Unterschiede in den Haltepunkten auf der anodischen Seite wie auch die Auslenkungen vor dem Einstellen der stationären Stromdichte auf den Passiv -> Aktiv-Kurven. Auf diesen findet man je nach Beschaffenheit der Oxydschicht einen oder auch

keinen anodischen Haltepunkt vor dem unstetigen, der Schichtauflösung entsprechenden Übergang zur kathodischen Seite.

Die Ergebnisse passen also in das allgemeine Bild der Instabilitätserscheinungen an passivierbaren Metallen gut hinein. Es bleibt noch übrig, für die Vorgänge der Passivierung an Hand der vorhin angeführten Elektrodenreaktionen eine kinetische Erklärung zu suchen. Wegen der Mannigfaltigkeit der möglichen Elektrodenreaktionen müssen wir uns hier begnügen, die vorliegenden Meßergebnisse zusammen mit den Beobachtungen früherer Autoren in plausiblen Einklang mit den kinetischen Vorstellungen zu bringen. Für eine kritische Prüfung dieser Annahmen wäre eine wesentliche verfeinerte Versuchstechnik erforderlich.

Zunächst betrachten wir die pH-Abhängigkeit der Teilströme. Der kathodische Teilstrom kann mit zunehmender  $H^+$ -Konzentration nur gefördert werden, da er zwei der  $H^+$ -Konzentration proportionale Glieder enthält, während der anodische Teilstrom wegen des  $K_6$ -Glieds gehemmt wird. Unabhängig vom pH-Wert sind aber die  $K_2$ - und  $K_2$ --Terme, die zu einer Passivierung führen können, sobald die HgO-[oder Hg(OH),-]-Konzentration in der Nähe der Grenzsläche den Sättigungswert überschreitet. Ist eine Passivierung eingetreten, so wird die Katalyse auf der Oxydschicht weiter ablaufen -- wo sie offenbar stark gehemmt ist -, während das Quecksilber weiter oxydiert wird, bis die Schichtauflösung mit der Oxydation Schritt hält. Dies erfolgt bei der oszillierenden Katalyse recht schnell, bei niedrigerem pH geht das Schichtwachstum stetig weiter. Durch einen sehr kleinen Chloridzusatz kann das Quecksilber gänzlich in rotes Quecksilberoxyd übergehen ohne die  $H_2O_2$ -Zersetzung zu katalysieren. Die ausgeprägte Empfindlichkeit des Systems gegen kleine Mengen oberflächenaktiver Substanzen beruht nun offenbar auf ihrer Fähigkeit, durch Blockierung der anodischen Ad- und Desorptionsvorgänge die Hg-Oxydation zu fördern. Die Beobachtung von Bethe, daß diese Fremdsubstanzen eine Verlagerung des Umschlagpunktes zwischen Aktivität und Passivität nach wesentlich höheren pH-Werten verursachen, paßt auch zu dieser Annahme.

Die Vorgänge bei aufgezwungener Polarisation sind ebenfalls mit den Ausdrücken für die Teilströme zu deuten. Bei kathodischer Polarisation verschwindet die Hq-Oxydation, und die Katalyse verläuft schnell auf der jetzt unedler wirkenden Grenzfläche infolge der Erniedrigung der Austrittsarbeit des Quecksilbers im Sinne von Weiss 17.

Die Schwingungen bei großer kathodischer Polarisation folgen wahrscheinlich Schwankungen in den q-Werten. Bei der relativen Stationarität vor Einsetzen der Hg-Oxydationsreaktion (Anfang des schraffierten Gebiets — Abb. 7) bei zunehmender anodischer Polarisation sind die potentialbestimmenden Reaktionen gegenüber den Folge- und Kettenreaktionen wohl ausgelastet, wodurch die Potential- bzw. Stromschwingungen nachlassen. Dann fangen (2) und (2") an, zum anodischen Strom einen größeren Beitrag zu liefern, was im potentiostatischen Fall zu Stromschwingungen, im galvanostatischen Fall zu einer Passivierung führt. Im potentiostatischen Fall treten hier heterogene Mischelektroden auf: ist die Oberfläche vor der Haber-Luggin-Kapillare vorübergehend passiv, so messen wir kleinere Ströme. Obwohl die Katalyse auf der oxydierten Oberfläche wegen der höheren Austrittsarbeit gehemmt wird, ist das Gesamtresultat wegen der starken Lokalströme eine Förderung der Katalyse. Überschreiten wir das Flade-Potential, so wird das Quecksilber andauernd über (2) und (2") oxydiert.

Der Aufbau der Oxydschicht erfolgt, wie andere Versuche zeigen <sup>25</sup>, nur auf elektrochemischem Wege. Für ihre Instabilität kommt zu den bei allen passivierbaren Metallen gültigen Ursachen noch eine mechanische hinzu: es wird hier eine feste Oxydschicht zwischen zwei Flüssigkeiten verschiedener Haftspannung gebildet. Dadurch entstehen ständig Risse, die je nach Versuchsbedingungen weitere Oxydation oder vollständige Schichtauflösung auslösen. In diesem Sinne ist die Oxydschicht kein Schutz gegen weitere Oxydation, obwohl es für Nervenmodellversuche möglich ist, durch zweckmäßigen Aufbau die mechanische Stabilität zu erhöhen. In der Bredisschen periodischen Katalyse wird die Schichtauflösung meistens von Rissen an der Wand des Gefäßes ausgelöst, darauf pflanzt sie sich dekrementlos über die ganze Oberfläche fort. Der weitere Ablauf der Oszillationen geht dann analog den von Franck <sup>27</sup> angeführten Beispielen an korrodierenden Metallelektroden.

Die Anregung zu dieser Arbeit stammt von Herrn Prof. Bonhoeffer, der sie durch sein stetes Interesse und wertvolle Hinweise sehr förderte.

Herrn Prof. Dr. U. F. Franck, Darmstadt, und Herrn Dr. K. Heusler, Stuttgart, möchte ich für viele anregende Diskussionen herzlich danken. Der National Science Foundation und dem Elizabeth Thompson Science Fund gebührt Dank für die von ihnen gewährte finanzielle Unterstützung.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

# Potentiometric, Conductometric and Viscometric behavior of Poly-N-Vinylimidazole Neutralized with different Acids

By

#### DANIEL H. GOLD1 and HARRY P. GREGOR

With 6 figures

(Received 16. 1. 58)

#### Summary

The potentiometric, conductometric and viscometric behavior of poly-N-vinylimidazole as neutralized to different extents in the presence of a number of various salts showed specific binding effects in the increasing sequences: p-toluenesulfonate < chloride < trichloroacetate < iodate < bromide = nitrate < perchlorate < iodide < sulfate. The polybase was so weak (average dissociation constant = 9.84) that above 60% neutralization most of the added acid did not combine with the polymer. The effective chain charge was calculated from these data and from a combination of conductance and viscometry data and in both cases it was found that association increased with neutralization, such that fully neutralized base was but about 50% charged.

#### Introduction

The imidazole group is found in several naturally occurring systems such as proteins. Dedichen<sup>2</sup>, Kirby and Neuberger<sup>3</sup>, Tanford and Wagner<sup>4</sup> and Edsall et al.<sup>5</sup>, have studied the potentiometric behavior of imidazole and its derivatives, and its binding to metallic cations.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Abstracted from the Dissertation of Daniel H. Gold, submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry at the Polytechnic Institute of Brooklyn, June 1957. Present address: American Cyanamid Co., Bound Brook, New Jersey.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> G. Dedichen, Ber. **39** (1906) 1831.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> A. H. M. Kirby and A. Neuberger, Biochem. J. 32 (1938) 1146.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> C. Tanford and M. L. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) **434**.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> J. T. EDSALL, G. FELSENFELD, D. S. GOODMAN and F. R. N. GURD, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 3054.

SCHMIDT et al.<sup>6</sup>, GREENSTEIN<sup>7</sup>, DEUTSCH and EGGLETON<sup>8</sup>, GURD and GOODMAN<sup>9</sup> and TANFORD<sup>10</sup> investigated ion-binding by the imidazole group in proteinaceous matter. However, since these proteins usually had other functional groups, the conclusions drawn were not unequivocal.

This paper describes the properties of a polymeric imidazole, poly-N-vinylimidazole (PVI), neutralized with different acids and examined by the techniques of potentiometric titration, electrical conductivity and viscometry. Subsequent papers will describe the binding of copper ( $\Pi$ ) and silver ( $\Pi$ ) by this polybase<sup>11</sup>.

# Experimental

The poly-N-vinylimidazole used in this study has been described previously  $^{12}$ ,

$$HC CH_{2}$$
 $HC CH_{3n}$ 
 $HC CH_{3n}$ 
 $HC CH_{3n}$ 

Its acid equivalent and composition agreed closely with values calculated from the formula weight and its dialysis behavior suggested a molecular weight range of 5000 to 20,000.

The standardized acids used in this study were of reagent grade with a reported total heavy metal content < 0.002%. Hydrobromic and hydriodic acids were distilled from their constant boiling mixtures, standardized rapidly and used directly in dark cells. Neutral salts employed were of reagent grade with a total heavy metal content < 0.005%. The pH of stock salt solutions was 6–8. All solutions were kept  $CO_2$ -free.

Potentiometric titrations were performed at  $25.0\,^{\circ}$ C. using a Beckman Model G pH meter. In the presence of neutral salt a sleeve-type calomel electrode was employed so that the total potassium

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> C. L. A. SCHMIDT, W. K. APPELMAN and P. L. KIRK, J. biol. Chemistry 81 (1929) 723; 85 (1929) 137.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> J. P. Greenstein, J. biol. Chemistry 93 (1931) 479; 101 (1933) 603.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> A. Deutsch and P. Eggleton, Biochem. J. 32 (1938) 209.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> F. R. N. CURD and D. S. GOODMAN, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 670.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> C. TANFORD, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 211.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> H. P. Gregor and D. H. Gold, in preparation.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> H. P. Gregor and D. H. Gold, J. physic. Chem. **61** (1957) 1347.

chloride leak was less than  $10^{-3} M$ . In the absence of neutral salt a fiber tip calomel electrode kept the leak less than  $5 \times 10^{-4} M$ . Constant readings were obtained rapidly, unless otherwise noted.

Conductometric titrations made use of a Klett bridge accurate to  $\pm$  0.1%, and were performed at 24.98  $\pm$  0.05°C. Dipping-type conductivity cells with platinized platinum electrodes were employed. Viscometric titrations were made at 24.98  $\pm$  0.03°C. with a Ubbelone viscometer which permitted direct dilution without changing the hydrodynamic head; the water flow time (135.50  $\pm$  0.05 sec.) made kinetic energy corrections unimportant. Concentrated acid solutions were employed so that the maximum polymer dilution was less than 10%.

#### Results and Discussion

Throughout this contribution the polybase is treated, for convenience, as a polyacid. Its dissociation process is  $PVI \cdot H^+ \to PVI - H^+$ , and the corresponding Henderson-Hasselbach expression 13 is

$$[H^+] \left[ \frac{PVI}{PVI \cdot H^+} \right]^n = K_{av}$$

where  $K_{av}$  is the average ionization constant (of the polyacid) equal to  $K_v/K'_{av}$ , the ionization constant for water divided by the average ionization constant of the polybase. The constant n is a measure of intramolecular electrostatic interactions<sup>13, 14</sup>. Letting z be the stoichiometric degree of neutralization of the polybase, equal to the fraction of polymer in the cationic form, the Henderson-Hasselbach expression becomes,

$$pH = pK_{an} + n \log (1 - \alpha)/\alpha$$
.

The titration of 0.01 M (base moles) PVI with nitric acid in the absence and presence of salt is shown in Fig. 1. Fig. 2 presents titration curves for 0.005, 0.01 and 0.1 M PVI, while Table 1 gives numerical values of  $pK_{ar}$  and n for the titration of 0.01 M PVI in the presence of various potassium salts. These data are typical of polyelectrolytes in that increased ionic strength results in higher values of  $pK_{av}$  and lower values of n, or the base strength of the polymer increases with salt concentration (the strength of the corresponding acid decreases), and that an increase in polymer concentration makes it a stronger base.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> A. Katchalsky and P. Spitnik, J. Polymer Sci. 2 (1947) 432.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> W. Kern, Biochem. Z. 301 (1939) 338.

It is of interest to compare these salt effects with results obtained for other polyelectrolytes. For example, on going from zero to 0.1 to 1 M potassium nitrate the increments in  $pK_{av}$  are 0.81 and 1.42, and

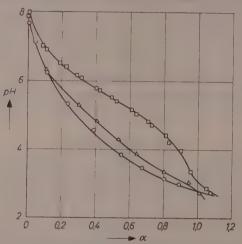


Fig. 1. Titration of 0.01 M poly-N-vinylimidazole in no salt ( $\bigcirc$ ), 0.01 M ( $\triangle$ ) and 1 M ( $\square$ ) sodium nitrate

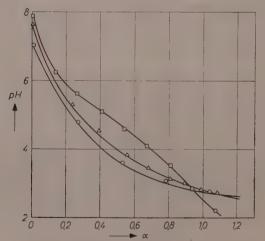


Fig. 2. Titration of  $0.005~M~(\odot)$ ,  $0.01~M~(\triangle)$  and  $0.1~M~(\Box)$  poly-N-vinylimidazole

the decrements in n are 0.29 and 0.48. When 0.01 M polyacrylic acid is titrated with potassium hydroxide, the corresponding decrements in  $pK_{av}$  are 1.06 and 1.50 while the decrements in n are 0.32 and 0.46. This agreement suggests that both polyions have comparable charge configurations.

When PVI was titrated with the halogen acids (except hydrofluoric acid) and nitric acid in the absence of salt, the curves were

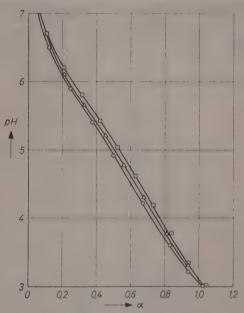


Fig. 3. Titration of 0.01 M poly-N-vinylimidazole in the presence of 0.1 M potassium chloride ( $\bigcirc$ ), bromide ( $\triangle$ ) and iodide ( $\square$ )

virtually superimposed upon one another; the curve with perchloric acid was significantly higher. In 0.1 M salt solutions significant differences were found and are shown in Fig. 3 for titrations in the presence of 0.1 M chloride, bromide and iodide. At this relatively low ionic strength, differences in the mean activity coefficients of the salt used would not produce these significant shifts. Increased binding in the

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> H. P. GREGOR, L. B. LUTTINGER and E. M. LOEBL, J. physic. Chem. 59 (1955) 34.

sequence  $Cl^- < Br^- = NO_3^- < I^- < SCN^-$ , the familiar Hofmeister series, is presumed to cause the observed increase in the base strength of the polymer. In solutions more concentrated than 0.1 M, specific anionic effects may be masked by differences in the activity coefficients and transference numbers of the salts used.

Table 1

Henderson-Hasselbach parameters for titration of 0-01 M poly-N-vinylimidazole with Nitric acid

Potassium Salt	Cone. M	$pK_{av}$	n	Precipitate Formed
none	distant	4.16	2.23	
p-Toluenesulfonate	0.1	4.84	2.14	$0.13 < \alpha < 0.25$
Chloride	0.1	4.90	1.98	
Trichloracetate	0.1	4.92	2.18	
Iodate	0.1	4.92	1.82	
Bromide	0.1	4.97	1.99	
Nitrate	0.1	4.97	1.94	
Nitrate*	0.1	4.97	1.94	1
Perchlorate	0.1	5.00	2.92	$0 < \alpha < 1$
Iodide	0.1	5.07	1.96	> 0.25
Thiocyanate	0.1	5.12	2.04	$0.1 < \alpha < 0.65$
Sulfate	0.033	5.26	1.61	> 0.85
Sulfate	0.1	5.37	1.54	> 0.70
Chloride	1.0	5.41	1.83	
Nitrate*	1.0	5.45	1.76	
p-Toluenesulfonate	1.0	5.53	1.81	> 0.50
Sulfate	0.33	5.56	1.50	$0 < \alpha < 0.4, > 0.9$
Nitrate	1.0	5.58	1.75	
Iodide	1.0	5.65	1.85	> 0.25

<sup>\*</sup> Sodium salt

Table 1 shows also that some anions combine with the polybase to form a fine, colloidal precipitate which settles out after a few days. The appearance of a precipitate was signified by a longer time to reach constant pH readings, of the order of one hour. Anions giving higher values of  $pK_{av}$  (stronger binding) were more prone to produce precipitation. The p-toluenesulfonate anion did not fit in this sequence, presumably because its large size makes the base weaker, although it is strongly bound<sup>12</sup>. The divalent charge on the sulfate ion makes for electrostatic cross-linking.

The reduced specific viscosity,  $\eta_{sp}/c$ , of 0.01 M PVI titrated with hydrochloric and perehloric acids is shown in Fig. 4. For comparison, a curve for polymethacrylic acid (PMA) titrated with base under approximately the same experimental conditions<sup>16</sup> is shown; the absolute values have been reduced to fit the scale. In the interpretation of viscometric data in general, the initial rise in  $\eta_{sp}/c$  with  $\alpha$  reflects an increased hydrodynamic volume of the polymer coil as the result of

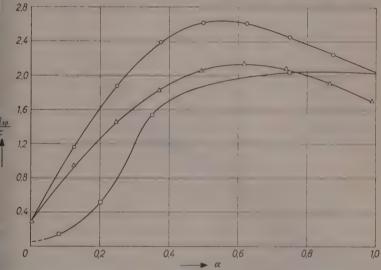


Fig. 4. Reduced specific viscosity of 0.01 M poly-N-vinylimidazole neutralized with hydrochloric acid (○) and perchloric acid (△). Curve for 0.0108 M polymethacrylic acid neutralized with base (□) shown reduced tenfold

electrostatic repulsions; the subsequent leveling off and decrease results from counterions being drawn into the interior of the coil by the increasing electric field.

The different viscometric behavior of PVI and PMA is readily explained, for at 0.01 M concentrations in the absence of salt, the latter is a stronger acid ( $pK_{av} = 6.94$ ) than the former is a base ( $pK_{av} = 9.84$ ). The acid shows significant self-ionization, such that at low values of  $\alpha$  a cation-exchange process predominates  $\alpha$  and  $\alpha$ 

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> A. Oth and P. Doty, J. Physic. Chem. 56 (1952) 43.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> H. P. GREGOR, D. H. GOLD and M. FREDERICK, J. Polymer Sci. 23 (1957) 467.

rises slowly. With PVI, on the other hand, the first increment of added acid increases its charge and volume. At higher  $\alpha$  values the viscosity of the polybase decreases, probably because of anion-binding which is more pronounced with the perchlorate ion.

The specific conductivity of  $0.01\ M\ PVI$  titrated with various acids is shown in Fig. 5, with data for PMA given for comparison. The

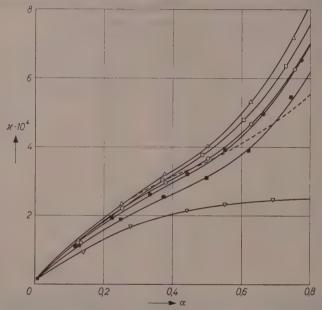


Fig. 5. Specific conductivity of  $0.01\ M$  poly-N-vinylimidazole neutralized with nitric ( $\circ$ ), hydrochloric ( $\triangle$ ), hydrobromic ( $\square$ ), hydroidic ( $\bullet$ ) and perchloric ( $\bullet$ ) acids. Curve corrected for free hydrochloric acid present shown dotted. Comparable curve for neutralization of  $0.0087\ M$  polymethacrylic acid with sodium hydroxide shown ( $\triangledown$ )

sharper rise in the specific conductivity observed when  $\alpha$  increases over 0.6 with PVI appears to be due largely to the presence of free acid, i. e., a large part of the acid added does not react with the polybase. For example, at  $\alpha=0.75$  the pH of the PVI solution was 3.4; with PMA it was 8.0.

The conductance due to the free acid present was calculated by assuming that the polyion and its counterions did not materially affect the properties of this excess acid. The measured hydrogen ion

activity, when combined with the mean activity coefficient of the acid, led to values for its concentration, and from this its contribution to the conductance of the system could be calculated. The correction becomes appreciable only at  $\alpha > 0.6$ , and is shown by the dashed line in Fig. 5 for the titration with hydrochloric acid.

The actual charge on the polymer chain was calculated from its corrected conductance, assuming that the limiting conductance of the polycation was  $25^{12}$  and, like other polyelectrolytes, was relatively

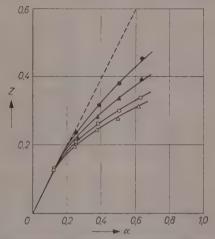


Fig. 6. Degree of chain charge of poly-N-vinylimidazole neutralized with hydrochloric acid (circles) and perchloric acid (triangles), calculated from conductance (black symbols) and conductance-viscosity data (open symbols)

insensitive to the degree of chain charge<sup>18, 19</sup>. The conductance due to counterions was calculated from their concentration and limiting conductances. The degree of chain charge, Z, defined thus as being the equivalent polysalt conductance divided by the limiting conductance of the polycation and its counterion, is given in Fig. 6.

The degree of charge can also be calculated by combining conductometric and viscometric data by the method of OTH and DOTY<sup>16</sup>. The mobility of the polyion is expressed in terms of its effective charge (Z),

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> J. R. Huizenga, P. F. Greiger and F. T. Wall, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 2636, 4228.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> F. T. Wall, J. J. Ondrejein and M. Pikramenou, J. Amer. chem. Soc. 73 (1951) 2821.

equivalent conductance  $(\Lambda_p)$  and the equivalent conductance of the counterion  $(\lambda_-)$ . Since polyion mobility is inversely proportional to its frictional hydrodynamic resistance, as measured as the viscosity,

$$A \frac{Z^2}{(\eta_{sp})^{1/s}} + \lambda_- Z - \Lambda_p = 0$$

where the constant A is evaluated by assuming that  $Z = \alpha$  at low values of  $\alpha$ . Values of Z calculated by this method are also shown in Fig. 6. Lack of good agreement between the two methods is to be expected.

Anion binding by PVI is similar to binding exhibited by the quaternized polymer and by analogues cross-linked anion-exchange resins. Gregor and  $\mathrm{Gold}^{12}$  found that  $\mathrm{poly}\text{-}N\text{-}\mathrm{vinylmethylimidazolium}$  salts displayed increased binding in the sequence  $Cl < Br^- = NO_3^- < \mathrm{trichloroacetate} < p\text{-toluenesulfonate} < I^-$ , the familiar Hoffmeister series. The corrected equivalent conductance of PVI-chloride is given here as 63.8 for the fully neutralized base, while that of the quaternized chloride salt was  $62.0^{12}$ . Binding studies on the same series of anions by Gregor, Belle and Marcus<sup>20</sup> disclosed essentially the same results.

In general, the extent of polycation-counterion association tends to increase as the molar refraction (actually, the polarizability) of the anion increases. In addition, the size of the counterion must also enter into consideration. It is interesting to observe that here low values of  $pK_{av}$  were obtained with the p-toluenesulfonate and trichloroacetate ions even though they are strongly bound by the analogous polymers, presumably because their size prevents effective neutralization of the chain charge potential. This interpretation is supported by a consideration of the limiting conductance of the corresponding quaternary polyanion which is more than twice as large with p-toluenesulfonate and trichloroacetate than with the smaller anions<sup>12</sup>.

This investigation was supported in part by Research Grant RG-2934(C4) from the Division of Research Grants of the National Institutes of Health, U.S. Public Health Service.

Contribution from the Department of Chemistry of the Polytechnic Institute of Brooklyn, New York

 $<sup>^{20}</sup>$  H. P. Gregor, J. Belle and R. A. Marcus, J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 1984.

# Chemische Reaktionen im Reaktor

Von

#### PAUL HARTECK und SEYMOUR DONDES

(Eingegangen am 26, 12, 57)

Unsere Arbeiten auf dem Gebiete der Strahlenchemie wurden durch eine scheinbare Unstimmigkeit im Verhalten von Kohlensäure, einmal wenn sie mit ultraviolettem¹ Licht und zum andern, wenn sie mit ionisierender Strahlung² bestrahlt wird, ausgelöst. Kurz gesagt, der Tatbestand war, daß Kohlensäure mit einer Quantenausbeute von beinahe 1 durch Licht der Xenonlampe zersetzt wird (1469 A), während ionisierende Strahlung, z.B. z-Teilchen, praktisch keine Zersetzung der Kohlensäure hervorrufen. — In der Literatur konnte man lesen, daß Kohlensäure während der Bestrahlung zurückgebildet wurde durch Oxydation von Kohlenoxyd durch Ozon oder Sauerstoffatome.

Zunächst konnten wir feststellen, daß die Rückreaktion von  $CO + O_3 = CO_2 - O_2$  für das Verhalten der Kohlensäure, wenn sie mit ionisierender Strahlung bestrahlt wird, nicht in Frage kommt, da diese Reaktion bei Zimmertemperatur nur langsam über einen komplizierten Mechanismus läuft, der nicht quantitativ zur Rückbildung von  $CO_2$  führt $^3$ .

Nunmehr untersuchten wir die Wirkung von ionisierender Strahlung auf Kohlensäure, und zwar verwendeten wir  $\alpha$ -Strahlung von Emanation,  $\beta$ -Strahlung von Strontium 90 und die gemischte Strahlung des Reaktors<sup>4</sup>. Die Resultate waren recht erstaunlich, denn sie zeigten, daß Kohlensäure primär nicht nur in  $CO \pm O$ , sondern auch etwas in  $C \pm O \pm O$  gespalten wird<sup>5</sup>. Die Kohlenstoffatome bilden

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W. Groth, Z. phys. Chem., Abt. B 37 (1937) 307.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> J. C. Hirschfelder und H. S. Taylor, J. chem. Physics. 6 (1938) 783.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> P. Harteck und S. Dondes, J. chem. Physics 26 (1957) 1734.

P. HARTECK und S. DONDES, J. chem. Physics 23 (1955) 902.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Bei den in diesem Artikel besprochenen Reaktionen spielen die Ionen, ihre Rekombination, Ladungsaustausch usw. nur eine untergeordnete Rolle und

mit CO Kohlensuboxydprodukte, welche leicht durch Ozon und Sauerstoffatome angegriffen werden und über diesen Umweg  $CO_2$  zurückbilden. Dieser Mechanismus ist nun allgemein angenommen worden. Durch Zugabe eines Inhibitors (etwa 1%  $NO_2$ ) ist es möglich, die freien C- und auch O-Atome wegzufangen, wodurch die Bildung der Suboxyde  $(C_3O_2)_n$  und  $(C_4O_3)_n$  verhindert wird. In diesem Falle wurde  $CO_2$  stöchiometrisch in  $CO+1/2O_2$  zersetzt, ohne daß die geringsten Spuren von Suboxyden gefunden werden konnten. — Der G-Wert (Zahl der für 100 e-Volt zersetzten Moleküle) für die Kohlensäure war zu 8—9 bestimmt worden, was etwa von den photochemischen Untersuchungen und anderen Reaktionen aus dem Gebiete der Strahlungschemie zu erwarten war.

Um das Bild abzurunden, untersuchten wir auch andere Inhibitoren und deren Wirkung; wir machten Messungen bei hohen Drucken und im kritischen Gebiet (etwa bei 70 atm.) und schließlich ließen wir die Fisson-Spaltprodukte direkt auf Kohlensäure einwirken<sup>6</sup>. — Diese Untersuchungen, die wir mit Kohlensäure ausführten und im besonderen die, bei welchen wir die Rückstoß-Energie der Spaltprodukte verwendeten, legten den Gedanken nahe, ob es nicht nur im Prinzip, sondern vielleicht in der Praxis möglich sein sollte, direkt Kernenergie als chemische Energie zu speichern. Im Falle der Kohlensäure (G=8 bis 9) werden etwa  $25\,\%$  der Gesamtenergie, die bei der Spaltung frei wird, als chemische Energie gespeichert, die am einfachsten zurückgewonnen werden kann, wenn man CO mit dem  $^{1}/_{2}O_{2}$  verbrennt.

Bei der Bestrahlung von Kohlensäure, wenn  $NO_2$  als Inhibitor verwendet wurde, zeigte es sich, daß auch ein Teil des  $NO_2$  im Laufe des Prozesses verbraucht worden war. Eine genaue quantitative Analyse zeigte, daß nicht der ganze Stickstoff als  $N_2$  und  $NO_2$  wiedergefunden werden konnte. Offenbar war die einzige Erklärung für den Verlust von Stickstoff die Bildung von Stickstoffoxydul  $(N_2O)$ . Da  $N_2O$  ein Isosteres von  $CO_2$  ist und daher praktisch dieselben physikalischen Eigenschaften besitzt, so mußte es chemisch getrennt und identifiziert werden. Wir absorbierten nun die Kohlensäure mit Natronlauge. Es blieb ein Gas übrig, welches praktisch denselben Dampfdruck wie  $CO_2$  besaß und welches mit einem glühenden Platindraht sich in  $N_2 + \frac{1}{2}O_2$ 

deswegen brauchten sie nicht berücksichtigt zu werden, vielmehr bilden Anregung und Dissoziation der Moleküle den Ausgangspunkt für die chemischen Folgereaktionen. Wegen Einzelheiten siehe die angegebene Literatur.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> P. HARTECK und S. DONDES, J. chem. Physics 26 (1957) 1727.

zersetzen ließ, womit diese Substanz eindeutig als  $N_2O$  identifiziert worden war. — Diese Resultate luden offenbar dazu ein, reines  $NO_2$  bzw.  $2 NO_2 \leftrightharpoons N_2O_4$ ) zu bestrahlen. Wenn  $NO_2$  durch ionisierende Strahlung nur in NO = O zersetzt würde, dann würde offenbar durch lie Folgereaktionen das  $NO_2$  quantitativ zurückgebildet werden  $NO_2 = O = NO + O_2$  und  $2 NO_2 + O_2 = 2 NO_2$ ). Das Experiment ergab, daß  $NO_2$  recht stabil ist. Der G-Wert der Zersetzung wurde zu etwa 1 bestimmt. Der Primärprozeß in der Spaltung geht nicht nur in NO + O, sondern auch zu einem gewissen Bruchteil in N + O = O, und die so gebildeten N-Atome reagieren mit  $NO_2$  in folgender Weise:

$$NO_2 + N \stackrel{?}{\hookrightarrow} \begin{array}{c} 2 \ NO \\ N_2O + O \\ N_2 + 2 \ O \end{array}$$

Diese Reaktion ist der Schlüssel zum Verständnis der Stickstoff-Fixierung durch ionisierende Strahlung.

Die nun folgenden Studien beschäftigten sich mit der Kinetik der Zersetzung der Stickstoffoxyde<sup>8</sup>  $NO_{2}$ , NO und  $N_{2}O$ . — Wir glauben, daß wir nun in den Hauptlinien den Mechanismus von Bildung und Zersetzung dieser Oxyde übersehen. — Eines der Hauptresultate war, daß in keinem Falle eine vollständige Zersetzung der Verbindung in Stickstoff und Sauerstoff erfolgt, sondern daß eine beachtliche Menge an NO, und NoO im kinetischen Gleichgewicht sich befindet. Die Menge an NO2 und N2O, welche sich im kinetischen Gleichgewicht befindet, ist temperatur- und druckabhängig, hat aber nichts gemein mit dem chemischen Gleichgewicht, welches vollständig auf der  $N_2 - O_2$ -Seite liegt. - Bei diesen Untersuchungen verwendeten wir zum ersten Male die neue Versuchstechnik, bei der einige Milligramm U235 in den Versuchsbehälter gebracht werden und dieser dann der Strahlung des Reaktors in Brookhaven ausgesetzt wird. — Das  $U_{235}$  wird nun durch thermische Neutronen gespalten und diese Spaltenergie der Rückstoßteilchen, welche aus dem L'O2-Pulver zum Teil in die Gasphase gelangen, bewirkt, daß die Intensität der ionisierenden Strahlung gewaltig erhöht wird. In unserem Falle wurde die Intensität um einen Faktor von 50 bis 200 erhöht. Der Erhöhung der Strahlungsintensität mit dieser Technik ist praktisch fast keine Grenze gesetzt. Wir konnten daher auch das kinetische Strahlungsgleichgewicht erreichen

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> P. HARTECK und S. DONDES, J. chem. Physics 24 (1956) 619.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> P. Harteck und S. Dondes, J. chem. Physics 27 (1957) 546.

und studieren. Offenbar ist die Kenntnis der Lage des kinetischen Gleichgewichtes ungemein fruchtbringend. Man weiß, wohin die vielen Parallel-Reaktionen tendieren, und offenbar müssen sich im Gleichgewicht die Bildungs- und Zerfalls-Reaktionen das Gleichgewicht halten.

Die Resultate der ersten Versuche enttäuschten uns etwas, da wir weniger an Stickstoffoxyden aus einer Stickstoff-Sauerstoff-Mischung bei der Bestrahlung erhielten, als wir gehofft hatten. - Nur in einer Versuchskapsel war die Menge an gebildetem  $NO_2 + N_2O$  von der gleichen Größenordnung wie die Menge des übrigbleibenden Stickstoffs plus Sauerstoffs, nämlich etwa 20 Vol-%. — Wir hatten durchwegs eine sehr hohe NO2-Konzentration erwartet, da ja, wie gesagt, NO, recht stabil gegenüber ionisierender Strahlung ist. Allerdings ist diese Überlegung - wie wir nunmehr wissen - zu primitiv, da ja Stickstoff-Atome leicht mit NO2 reagieren können. Unsere Versuche waren im Reaktor von Brookhaven ausgeführt worden, in welchem die Temperatur an verschiedenen Orten stark verschieden ist (zwischen 70°C und 180°C). Manche Reaktionen, z. B. die Zersetzung von CO. durch ionisierende Strahlung bei Gegenwart eines Inhibitors, sind weitgehend von der Temperatur unabhängig und auch vom Druck. Aber die Bildung von den Stickstoffoxvden aus Sauerstoff und Stickstoff ist abhängig von Temperatur, Druck und Strahlungsintensität. -Sobald dies erkannt war, war es offenbar nicht mehr schwer, die günstigsten Bedingungen für die Stickstoff-Fixierung zu finden. In diesem Zusammenhange sei nur erwähnt, daß mit einem Mol  $U_{235}O_{5}$ etwa 300 to NO, plus 150 to N<sub>2</sub>O erzeugt werden können und daß der Wert dieser Chemikalien bedeutend größer ist als der Wert an elektrischer Energie, welche über 235 g $U_{235}$ -Spaltung gewonnen werden kann.

Im Verlaufe der Untersuchungen hatte es sich gezeigt, daß  $N_2O$  eir ausgezeichnetes Dosimeter-Material ist.  $N_2O$  wird mit einem G-Wert von 12 zersetzt. Dieser G-Wert ist weitgehend unabhängig von Temperatur, Druck und Strahlungsintensität. Der Zersetzungsgrad der  $N_2O$  läßt sich leicht bestimmen, da  $N_2O$  bei der Temperatur der flüssigen Luft keinen Dampfdruck besitzt (desgleichen wird das als Nebenprodukt gebildete  $NO_2$  ausgefroren), und der gebildete Stickstof und Sauerstoff sich leicht quantitativ messen lassen.

<sup>9</sup> P. HARTECK und S. DONDES, Nucleonics 14 (1956) 22, 66.

Die Versuchstechnik, bei der  $U_{235}$ -Oxyd direkt in den Versuchsbehälter gebracht wird, war für die ersten Untersuchungen sehr lehreich. Aber es stellte sich heraus, daß kaum mehr als 10% der Spaltenergie des Urans in der Gasphase absorbiert werden können. - Denn lie Hälfte der Spaltprodukte geht in Richtung der Gefäßwand und ußerdem wird ein großer Teil der Spaltenergie im Uranoxyd-Pulver absorbiert, da die Reichweite der Spaltprodukte in Luft 16 bis 24 mm beträgt und im Uranoxyd daher nur wenige u. - Nach vielen Überegungen glauben wir das Problem, wie man das U235 möglichst fein verteilen kann, so daß möglichst viel Energie in dem umgebenden Medium absorbiert werden kann, gelöst zu haben. Das Uranoxyd wird in ein Uranglas übergeführt, daß über 10 Gewichtsprozent U225 enthält, und aus diesem Material können feine Glasfäden gezogen werden mit einem Durchmesser von weniger als 3 u. - Mit diesem Material ist man nun in der Lage, in einem Reaktor direkt die Kernenergie in chemische Energie zu überführen 10. - Allerdings ist diese Versuchstechnik gewissen Beschränkungen unterworfen. — Es können nur solche Elemente bestrahlt werden, die selber nicht oder nur sehr wenig thermische Neutronen absorbieren. Die Neutronen in einem Reaktor sind nämlich sehr wertvoll. - Ferner dürfen keine Elemente bestrahlt werden, welche durch thermische Neutronen radioaktiv werden mit einer Halbwertszeit, die sie für weitere Verwendungen unbrauchbar macht und schließlich muß das entstandene Produkt sich leicht durch Destillation und andere einfache Manipulationen von den radioaktiven Spaltprodukten trennen lassen. — Glücklicherweise absorbieren die wichtigen Elemente C. H. O und N nur wenig thermische Neutronen und werden entweder gar nicht oder doch nur in einem Maße radioaktiv, daß dies weiter nicht störend wirkt. — Die hier kurz skizzierte Arbeitsrichtung hat zu einer Fülle von Problemen geführt, welche rein wissenschaftlicher aber auch technisch-angewandter Natur sind. — Die großzügige Unterstützung der A.E.C. ermöglicht es uns, diese Probleme in ihrer ganzen Breite zu bearbeiten.

Rensselaer Polyt. Institute Chemical Department, Troy, N.Y., USA

<sup>10</sup> P. HARTECK und S. DONDES, Nucleonics 15 (1957) 94.

# Absolutberechnung der Normalfrequenzen von $CH_4,\ CD_4$ und $NH_4^+$

Von

H. HARTMANN und G. GLIEMANN

(Eingegangen am 11. 1. 1958)

#### Zusammenfassung

CH<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> werden quantenmechanisch als Pseudo-Neonatome nach einem der Slaterschen Methode für Atome entsprechenden Verfahren behandelt. Aus der daraus folgenden Energiefunktion werden die Normalfrequenzen berechnet, und die Energiefunktion wird mit bekannten Ansätzen für die Potentialfunktion verglichen. Es ergibt sich gute Übereinstimmung der berechneten Normalfrequenzen und Atomabstände mit den empirischen Werten.

## A. Einleitung

Wegen der Schwierigkeiten, die bei der Integration der Schrödinger-Gleichung auftreten, ist bisher nur bei ganz wenigen Molekülen der Versuch gemacht worden, wenigstens näherungsweise die Energie des Molekülgrundzustandes als Funktion der Kernkoordinaten in einer solchen Näherung zu berechnen, daß aus der Energiefunktion die Frequenzen der Molekülschwingungen einigermaßen sinnvoll entnommen werden können. Der Grad der Näherung hängt von der Güte der für den Grundzustand verwendeten Näherungseigenfunktion ab. Da die Energieberechnung bei Verwendung der üblichen Typen von Variationseigenfunktionen aus der Bindungstheorie schon zu kompliziert wird, haben wir dieser Untersuchung einen Eigenfunktionstyp zugrunde gelegt, den man am einfachsten dadurch beschreiben kann, daß man sagt: die betreffenden Moleküle werden als Pseudo-Neonatome angesehen<sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. HARTMANN, Z. Naturforsch. 29 (1947) 489.

$$\sum_{i=1}^{8} A_{i} \Psi + \frac{2m}{h^{2}} \left\{ W + \sum_{i=1}^{8} \frac{Z \cdot e^{2}}{r_{i}} + \sum_{i=1}^{8} \sum_{k=1}^{4} \frac{e^{2}}{r_{ik}} - \sum_{i,j>i}^{8} \frac{e^{2}}{r_{ij}} - \sum_{k=1>k}^{4} \frac{e^{2}}{Q_{ki}} \right\} \Psi = 0.$$
 (1)

Darin beziehen sich die Indizes i und j auf die acht Valenzelektronen des Moleküls, und die Indizes k und l kennzeichnen die vier Protonen bzw. Deuteronen. Die Abstände r, R und Q haben die entsprechende Bedeutung. Die angegebene Gleichung enthält die Annahme, daß die zwei Elektronen der K-Schale des Zentralatoms nur insofern zur Bindung beitragen, als sie die Kernladung des Zentralatoms abschirmen. Die Kernladungszahl Z soll also in unserem Falle mit den Werten 4 für  $CH_4$  und  $CD_4$  und 5 für  $NH_4^+$  in die weitere Rechnung eingehen.

Da für die uns interessierenden Bindungsverhältnisse zunächst nur der Gleichgewichtszustand des Systems von Bedeutung ist, kann man in Gl. (1) voraussetzen, daß die  $R_k$  untereinander und die  $Q_{kl}$  untereinander gleich sind, und schreiben

$$\sum_{i=1}^{8} \Delta_{i} \Psi + \frac{2m}{\hbar^{2}} \left\{ W + \sum_{i=1}^{8} \frac{Z \cdot e^{2}}{r_{i}} + \sum_{i=1}^{8} \sum_{k=1}^{4} \frac{e^{2}}{r_{ik}} - \sum_{i,j>i}^{8} \frac{e^{2}}{r_{ij}} - \frac{4e^{2}}{R} \left( Z + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right) \right\} \Psi = 0,$$
 (2)

wenn R der Abstand Zentralkern — Proton (bzw. Deuteron) ist. Um das aufgestellte Programm, die Eigenfunktionen nullter Näherung aus den Eigenfunktionen eines Zentralproblems aufzubauen, zu erfüllen, wird in Gl. (2) ein Term

$$\sum_{i=1}^8 \frac{Z_0 e^2}{r_i}$$

addiert und subtrahiert.

Damit läßt sich die potentielle Energie aufspalten in zwei Ausdrücke, und zwar in

$$-\sum_{i=1}^{8} \frac{Z_0 e^2}{r_i},$$
 (3a)

wobei  $Z_0$ , die effektive Kernladungszahl, einen freien Parameter darstellt, der erlaubt, später die Energiefunktion zu minimisieren, und in

$$-\sum_{i=1}^{8} \frac{(Z-Z_0) \cdot e^2}{r_i} + \sum_{i,j>i}^{8} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{8} \sum_{k=1}^{4} \frac{e^2}{r_{ik}} + \frac{4e^2}{R} \left( Z + \frac{3}{8} \right). \tag{3b}$$

Die Schrödinger-Gleichung mit der potentiellen Energie (3a) soll als das ungestörte Problem angesehen werden, während der zweite Teil (3b) der potentiellen Energie die Störung darstellen soll. Zur Lösung des Problems wird eine Eigenfunktion gewählt, die entsprechend unserem Programm aus wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen aufgebaut ist und dem Neonatom im Grundzustand entspricht. Sie soll aus je zwei 2s-,  $2p_-$ -,  $2p_0$ - und  $2p_+$ -Eigenfunktionen bestehen und normiert und antisymmetriert sein. Eine solche Eigenfunktion ist

$$\Psi = \frac{1}{V8!} \sum_{\nu=1}^{8!} (-1)^{\nu} P_{\nu} \left\{ \varphi \left( 200 \frac{1}{2} | 1 \right) \cdot \varphi \left( 200 \frac{1}{2} | 2 \right) \cdot \cdots \varphi \left( 21\overline{1} \frac{1}{2} | 8 \right) \right\}, \quad (4)$$

wobei P, einen Permutationsoperator darstellt.

## B.1. Berechnung der Energie des ungestörten Problems

Nach den Vereinbarungen, die für die Terme (3a) und (3b) getroffen wurden, und wegen der Möglichkeit zu separieren lautet die Schrödinger-Gleichung des ungestörten Problems

$$-\frac{\hbar^{2}}{2m}\sum_{i=1}^{8}\Delta_{i}\Psi-\sum_{i=1}^{8}\frac{Z_{0}e^{2}}{r_{i}}\Psi=W_{0}\Psi.$$
 (5)

Die Energie  $W_0$  ist aber nach der Theorie der wasserstoffähnlichen Atome

$$W_0 = 8 Z_0^s \cdot W_{2s} (H), \qquad (6)$$

wobei

$$W_{2s}(H) = -\frac{1}{8} \frac{e^{2}}{a_{0}}$$
 (

die Energie des 2s-Zustandes des Wasserstoffatoms bedeutet.

## B.2. Berechnung der Störungsenergie

Im folgenden wird teilweise von der Slaterschen Theorie der Atome<sup>2</sup> Gebrauch gemacht. Nach Gl. (3b) ist der Hamiltonoperator der vereinbarten Störung

$$\overline{H}_{1} = -\sum_{i=1}^{8} \frac{Z - Z_{0}}{r_{i}} e^{2} + \sum_{j,j>i}^{8} \frac{e^{2}}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{8} \sum_{k=1}^{4} \frac{e^{2}}{r_{ik}} + \frac{4 e^{2}}{R} \left( Z + \frac{3 \sqrt{6}}{8} \right). \tag{8}$$

 $<sup>^2</sup>$  Vgl. z. B. Condon und Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1935.

Die Störungsenergie wird also, da die Zustandsfunktion  $\Psi$  normiert ist,

$$\varepsilon = \int_{\ldots}^{+\infty} \int \Psi^* \overline{H}_1 \, \Psi \, d\tau_1 \ldots d\tau_8 \tag{9}$$

and wegen Gl. (4), wie sich zeigen läßt,

$$\varepsilon = \sum_{\nu=1}^{81} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \varphi \left( 200 \frac{1}{2} \mid 1 \right) \dots \varphi \left( 21\overline{1} \frac{\overline{1}}{2} \mid 8 \right) \right\}^* \overline{H}_1 \cdot (-1)^{\nu} P_{\nu}$$

$$\left\{ \varphi \left( 200 \frac{1}{2} \mid 1 \right) \dots \varphi \left( 21\overline{1} \frac{\overline{1}}{2} \mid 8 \right) \right\} d\tau_1 \dots d\tau_8 . \tag{10}$$

Der Hamiltonoperator  $H_1$  (Gl. 8) läßt erkennen, daß hinsichtlich der veiteren Rechnung drei verschiedenartige Terme von Bedeutung sind:

1. Terme, die von den Koordinaten nur eines Elektrons abhängig sind. Der einfacheren Schreibweise wegen sollen sie in Zukunft, sofern nichts anderes vereinbart wird,

$$U_i = -\frac{Z - Z_0}{r_i} e^2 \tag{11}$$

genannt werden.

2. Terme, die von den Koordinaten zweier Elektronen abhängig

 $V_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}. (12)$ 

3. Terme, die von den Koordinaten eines Elektrons und eines Protons bzw. Deuterons abhängen

$$W_{ik} = -\frac{e^2}{\tau_{ik}}. (13)$$

Die Störungsenergie Gl. (9) läßt sich daher aufspalten in

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \tag{14}$$

mit

$$\varepsilon_{1} = \sum_{\nu=1}^{8!} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \sum_{i=1}^{8} U_{i} \Psi d\tau_{1} \dots d\tau_{8}$$

$$\varepsilon_{2} = \sum_{\nu=1}^{8!} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \sum_{i,j>i}^{8} V_{ij} \Psi d\tau_{1} \dots d\tau_{8}$$

$$\varepsilon_{3} = \sum_{\nu=1}^{8!} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \sum_{i=1}^{8} \sum_{k=1}^{4} W_{ik} \Psi \cdot d\tau_{1} \dots d\tau_{8}$$

$$\varepsilon_{4} = \sum_{\nu=1}^{8!} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \frac{4e^{2}}{R} \left(Z + \frac{3\sqrt{6}}{8}\right) \Psi d\tau_{1} \dots d\tau_{8}$$
(15)

Faßt man in  $\varepsilon_1$  Gl. (15) die Quantenzahlen  $n,\,l,\,m,\,s$  zu dem Symbol a zusammen und führt eine neue Beziehung

$$U\left(a_{i}^{\prime},a_{i}^{\ast}\right)=\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi^{\ast}\left(a_{i}^{\prime}|i\right)U_{i}\varphi\left(a_{i}^{\ast}|i\right)d\tau_{i}\tag{16}$$

ein, dann folgt wegen der Orthogonalität der verschiedenen  $\varphi$ 

$$\varepsilon_1 = \sum_{i=1}^{8} U(a'_i, a'_i) = \sum_{i=1}^{8} U(a_i, a_i).$$
(17)

Die  $U\left(a_{i},\,a_{i}\right)$  werden unter Beachtung der Normierungsbedingungen

$$U(20, 20) = U(21, 21) = -\frac{1}{4} \frac{Z_0}{a_0} (Z - Z_0) e^2.$$

Man erhält schließlich

$$\varepsilon_1 = -2\frac{Z_0}{a_0}(Z - Z_0)e^2.$$
 (18)

Wie bei der Berechnung von  $\varepsilon_1$  sollen die Quantenzahlen n, l, m, s zu Bestimmung von  $\varepsilon_2$  zu a zusammengefaßt werden. Mit der Abkürzung

$$V\left(a_{i}^{\prime}, a_{j}^{\prime}; a_{i}^{\prime\prime}, a_{j}^{\prime\prime}\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^{*}\left(a_{i}^{\prime}|i\right) \varphi^{*}\left(a_{j}^{\prime}|j\right) V_{ij} \varphi\left(a_{i}^{\prime\prime}|i\right) \varphi\left(a_{j}^{\prime\prime}|j\right) d\tau_{i} d\tau_{j}$$

läßt sich  $\varepsilon_2$  aus Gl. (15) schreiben

$$\varepsilon_{2} = \sum_{i,j>i}^{8} \{ V(a_{i}, a_{j}; a_{i}, a_{j}) - V(a_{i}, a_{j}; a_{j}, a_{i}) \}.$$
 (19)

Dabei bedeuten in der bekannten Schreibweise

$$J(i,j) = V(a_i,\,a_j;\,a_i,\,a_j) = \sum\limits_{k=0}^{\infty} \,\,a^k(a_i,a_j)\,F^k(a_i,a_j) \quad rac{ ext{die Coulomb-}}{ ext{Integrale}}$$

$$K(i,j) = V(a_i,a_j;a_j,a_i) = \sum_{k=0}^{\infty} b^k(a_i,a_j) G^k(a_i,a_j) \cdot \delta(s_i,s_j)$$

die Austausch-Integrale

(20)

(21)

Die bei der Berechnung der  $\mathbb{F}^k$  und  $\mathbb{G}^k$  auftretenden Teilintegrale lassen sich in allgemeiner Form darstellen als

$$\begin{split} I_{F^k}^{\prime} &= A \cdot B \bigg[ \frac{(k+a+2)\,!}{\alpha^{k+a+3}} \left\{ \frac{(b-k+1)\,!}{\beta^{b-k+2}} - \sum_{\delta=0}^{k+a+2} \frac{\alpha^{\delta}\,(b-k+1+\delta)\,!}{\delta\,!\,(\alpha+\beta)^{b-k+2+\delta}} \right\} \\ &+ \frac{(k+b+2)\,!}{\beta^{k+b+3}} \left\{ \frac{(a-k+1)\,!}{\alpha^{a-k+2}} - \sum_{\sigma=0}^{k+b+2} \frac{\beta^{\sigma}\,(a-k+1+\sigma)\,!}{\sigma\,!\,(\alpha+\beta)^{a-k+2+\sigma}} \right\} \bigg] \end{split}$$

und

$$\begin{split} \varGamma_{G^{k}} = \, 2\,A \cdot B \, \frac{\left[k + 2 + \frac{a + b}{2}\right]!}{\left[\frac{1}{2}\left(\alpha + \beta\right)\right]^{k + 3 + \frac{a + b}{2}}} & \left\{ \frac{\left[1 + k + \frac{a + b}{2}\right]!}{\left[\frac{1}{2}\left(\alpha + \beta\right)\right]^{2 - k + \frac{a + b}{2}}} \right. \\ & \left. - \sum_{\delta = 0}^{k + 2 + \frac{a + b}{2}} \frac{\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right)^{\delta}}{\delta!} \cdot \frac{\left[1 - k + \frac{a + b}{2} + \delta\right]!}{\left(\alpha + \beta\right)^{2 - k + \frac{a + b}{2} + \delta}} \right\}. \end{split}$$

Daraus ergeben sich die  $F^k$  und  $G^k$  zu

$$F^{\circ}(20, 20) = G^{\circ}(20, 20) = \frac{77}{512} \frac{Z_{0}}{a_{0}} e^{2}$$

$$F^{\circ}(20, 21) = \frac{83}{512} \frac{Z_{0}}{a_{0}} e^{2}; \qquad G^{1}(20, 21) = \frac{45}{512} \frac{Z_{0}}{a_{0}} e^{2}$$

$$F^{\circ}(21, 21) = G^{\circ}(21, 21) = \frac{93}{512} \frac{Z_{0}}{a_{0}} e^{2}$$

$$F^{2}(21, 21) = G^{2}(21, 21) = \frac{45}{512} \frac{Z_{0}}{a_{0}} e^{2}.$$
(22)

Führt man die Summation in Gl. (19) aus, so wird

$$\varepsilon_2 = F^{\circ}(20, 20) + 12 F^{\circ}(20, 21) + 15 F^{\circ}(21, 21) - \frac{6}{5} F^{2}(21, 21) - 2G^{1}(20, 21)$$
(23)

und mit den Werten aus Gl. (22)

$$\varepsilon_2 = \frac{581}{128} \frac{Z_0}{a_0} e^2. \tag{24}$$

Die Störungsenergie  $\varepsilon_3$  bedeutet die potentielle Energie des Systems, die durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Protonen bzw. Deuteronen hervorgerufen wird. Das hier behandelte Pseudo-Neonatom ist nur aus abgeschlossenen Elektronenschalen aufgebaut, d. h. die Elektronendichte ist winkelunabhängig.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen der Gesamtheit der Elektronen und einem Proton bzw. Deuteron ist also gleich der Wechselwirkungsenergie zwischen einer Punktladung und einer Zentralsymmetrischen Ladungswolke

$$-e^{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \{\varphi_{1}\varphi_{1}^{*} + \varphi_{2}\varphi_{2}^{*} + \ldots + \varphi_{8}\varphi_{8}^{*}\} \frac{1}{r} d\tau.$$
 (25)

Die potentielle Energie eines solchen Systems ist aus der klassischen Elektrodynamik bekannt. Ist die Dichte der Ladungswolke  $\mu(\varrho)$ , die Ladung der Punktladung e und nennt man den Abstand zwischen dem Zentrum der Ladungswolke und einem Raumelement der Ladungswolke  $\varrho$ , so folgt für das Potential des Systems

$$V = 4\pi \left[ \begin{array}{cc} rac{1}{R} \int\limits_0^R \mu(\varrho) \cdot e \cdot \varrho^2 d\varrho + \int\limits_R^{+\infty} \mu(\varrho) \cdot e \cdot \varrho \cdot d\varrho \end{array} \right].$$
 (26)

Bei Verwendung von Gl. (25) wird damit die Wechselwirkungsenergie (27)

$$arepsilon_3 = -32rac{e^2}{R}iggl\{1-e^{-rac{Z_0}{a_0}}\,^Riggl[\,1+rac{3}{4}\,rac{Z_0}{a_0}\,^R+rac{1}{4}\left(rac{Z_0}{a_0}
ight)^2\,^R^2+rac{1}{16}\left(rac{Z_0}{a_0}
ight)^3\,^R^3\,iggr]iggr\}$$

Da die Zustandsfunktion des Gesamtproblems normiert und unabhängig vom Abstand R ist, folgt für

$$\varepsilon_4 = \frac{4e^2}{R} \left( Z + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right).$$
(28)

Die Gesamtenergie des Systems setzt sich zusammen aus der Energie des ungestörten Problems und den Störungsenergien, also

$$W = W_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4$$
oder
$$W = -Z_0^2 \frac{e^2}{a_0} - 2 Z_0 (Z - Z_0) \frac{e^2}{a_0} + \frac{581}{128} Z_0 \frac{e^3}{a_0} + 4 \frac{a_0}{R} \left( Z + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right) \frac{e^3}{a_0}$$

$$-32 \frac{a_0}{R} \left\{ 1 - e^{-Z_0} \frac{R}{a_0} \left[ 1 + \frac{3}{4} Z_0 \frac{R}{a_0} + \frac{1}{4} Z_0^2 \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{16} Z_0^3 \left( \frac{R}{a_0} \right)^3 \right] \right\} \frac{e^2}{a_0}$$

Setzt man hierin, wie anfangs vereinbart, als Ladungszahl des durch zwei 1s-Elektronen abgeschirmten Kerns des Zentralatoms Z=4 bzw. Z=5 und verwendet die wohlbekannten atomaren Einheiten, so läßt sich Gl. (29) für Z=4 schreiben

$$W = +Z_0^2 - \left(8 - \frac{581}{128}\right) Z_0 + \frac{4}{r} \left(4 + \frac{3\sqrt{6}}{8}\right)$$

$$-32 \frac{1}{r} \left\{1 - e^{-Z_0 \tau} \left(1 + \frac{3}{4} Z_0 r + \frac{1}{4} Z_0^2 r^2 + \frac{1}{16} Z_0^3 r^3\right)\right\}.$$
(30)

Das System ist im Gleichgewicht, wenn die potentielle Energie des Systems in einem Minimum ist. Da die effektive Kernladungszahl  $Z_0$  und der Abstand r variierbare Parameter sind, muß man also der Gl. (30) die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial W}{\partial Z_0} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial W}{\partial r} = 0$$
 (31)

hinzufügen. Aus den Gl. (30) und (31) lassen sich  $\overline{Z}_0$ ,  $\overline{r}$  und W für den Gleichgewichtszustand numerisch berechnen (Tab. 1).

	CH <sub>4</sub> , CD <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
$\mathbf{R}/\mathrm{\AA}$	1,157 (exper. 1,08)	1,06	
$\overline{Z}_0$	2,577	3,247	
W/at. E.	-6,64  (exper. -8,18)	-10,54	

Tabelle 13

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Die in der Arbeit von H. Hartmann<sup>1</sup> angegebenen numerischen Werte weichen infolge eines Rechenfehlers etwas von unserem Ergebnis ab.

Die angewandte Methode führt also zu guten Ergebnissen. Es sind nur wenige Beispiele von in quantenmechanischer Hinsicht ähnlich komplizierten Molekülen bekannt, deren Berechnung bei vergleichbarem Rechenaufwand zu so vernünftigen Resultaten führen. Es ist außerdem zu beachten, daß der beobachtete W-Wert für  $CH_4$  aus den ersten vier Ionisierungsenergien des C-Atoms berechnet ist. Die Güte der von uns erhaltenen Werte legte es nahe, die Energie (29) für die im folgenden behandelte Berechnung der Normalfrequenzen heranzuziehen.

## B.4. Entwicklung der Energiefunktion in eine Potenzreihe

Es ist für die weiteren Überlegungen notwendig, die einzelnen Abstände C-H, H-H usw. unterschiedlich zu kennzeichnen. Die Bindungsenergie (30) wird dann bei Verwendung atomarer Einheiten

$$W = A \cdot Z_0 - Z_0^2$$

$$-8 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_k} \left\{ 1 - e^{-Z_0 r_k} \left( 1 + \frac{3}{4} Z_0 r_k - \frac{1}{4} Z_0^2 r_k^2 - \frac{1}{16} Z_0^3 r_k^3 \right) \right\}$$

$$+ 4 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{r_k} + \sum_{k,k < l}^{4} \frac{1}{q_{kl}}$$
(32)

mit

$$A = -\ 3{,}4609\ {\rm für}\ CH_4,\ CD_4\ {\rm und}\ A = -\ 5{,}4609\ {\rm für}\ NH_4^-, \eqno(33)$$

d. h. W ist eine Funktion der  $Z_0$ ,  $r_k$  und  $q_{kl}$ .

Die Energie W des Systems soll um ihr Minimum  $(\overline{Z}_0, \overline{r})$  entwickelt werden, da die Normalschwingungen um dieses Minimum verlaufen. Weiterhin werden nur sehr kleine Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen zugelassen. W läßt sich somit schreiben

$$W - W_0 = \left(\frac{\partial W}{\partial Z_0}\right)_0 \Delta Z_0 - \sum_{k=1}^4 \left(\frac{\partial W}{\partial r_k}\right)_0 \Delta r_k - \sum_{k,l>k}^4 \left(\frac{\partial W}{\partial q_{kl}}\right) \Delta q_{kl}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 W}{\partial Z_0^2}\right)_0 (\Delta Z_0)^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 \left(\frac{\partial^2 W}{\partial r_k^2}\right)_0 (\Delta r_k)^2$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{k,l>k}^4 \left(\frac{\partial^2 W}{\partial q_{kl}}\right)_0^2 (\Delta q_{kl})^2 - \sum_{k=1}^4 \left(\frac{\partial^2 W}{\partial Z_0 \partial r_k/0} \Delta Z_0 \Delta r_k - \dots \right) (34)$$

mit 
$$Z_0 = \overline{Z}_0 + \sum_{k=1}^4 \left(\frac{\partial Z_0}{\partial r_k}\right)_0 \Delta r_k + \sum_{k,l>k}^4 \left(\frac{\partial Z_0}{\partial q_{kl}}\right)_0 \Delta q_{kl} + \dots$$
 (35)

und da  $Z_0$  nicht explizit von den  $q_{kl}$  abhängt, wird

$$Z - \overline{Z}_0 = \Delta Z_0 = \tag{36}$$

$$= \left[\frac{8\,e^{-Z_{\mathfrak{d}}r_{k}}\left(-\,\frac{1}{8}\,Z_{\mathfrak{d}}^{\,2}\,r_{k} + \frac{1}{8}Z_{\mathfrak{d}}^{\,3}\,r_{k}^{\,2} - \,\frac{1}{16}\,Z_{\mathfrak{d}}^{\,4}\,r_{k}^{\,3}\right)}{2 - 8\,\sum\limits_{k=1}^{4}\,e^{-Z_{\mathfrak{d}}\,r_{k}}\left(-\,\frac{1}{8}\,Z_{\mathfrak{d}}\,r_{k}^{\,2} + \frac{1}{8}\,Z_{\mathfrak{d}}^{\,2}\,r_{k}^{\,3} - \,\frac{1}{16}\,Z_{\mathfrak{d}}^{\,3}\,r_{k}^{\,4}\right)}\right]_{\mathfrak{d}}\,\sum_{k=1}^{4}\,\varDelta\,r_{k}.$$

In atomaren Einheiten ist das

$$\begin{split} & \text{für } CH_4 \text{ und } CD_4 \varDelta Z_0 = -0.14651 \sum_{k=1}^4 \varDelta r_k \\ & \text{für } NH_4^+ \qquad \varDelta Z_0 = -0.15285 \sum_{k=1}^4 \varDelta r_k \,. \end{split} \tag{37}$$

Wegen der Beziehung

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \tau_k}\right)_0 = -\sqrt{6} \left(\frac{\partial W}{\partial q_{ki}}\right)_0 \tag{38}$$

folgt schließlich für die potentielle Energie des Systems mit einer für spätere Rechnungen dienlichen Umbenennung der Summationen

$$\begin{split} W - W_0 &= a \cdot \bar{q} \left( \sum_{k=l}^4 \frac{1}{2} \varDelta q_{kl} - \sqrt{6} \sum_{k=1}^4 \varDelta r_k \right) + \frac{1}{2} b \sum_{k=1}^4 (\varDelta r_k)^2 \\ &+ \frac{1}{2} c \sum_{k=l}^4 \frac{1}{2} (\varDelta q_{kl})^2 + \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^4 \varDelta r_k \right)^2 \end{split}$$
 mit

 $a = (\partial W) \cdot 1 \cdot b = (\partial^2 W) \cdot a = 0$ 

$$a = \left( rac{\partial \, W}{\partial \, q_{kl}} 
ight)_{\scriptscriptstyle 0} rac{1}{ar q} \; ; \; b = \left( rac{\partial^2 W}{\partial \, r_{k^2}} 
ight)_{\scriptscriptstyle 0} \; \dot{j} \; c = \left( rac{\partial^2 \, W}{\partial \, q_{kl^2}} 
ight)_{\scriptscriptstyle 0}$$

und

$$d = \left( \frac{\partial^2 W}{\partial Z_0{}^2} \right)_{\!\scriptscriptstyle 0} \! \left( \frac{\partial Z^0}{\partial \, r_{\scriptscriptstyle k}} \right)_{\!\scriptscriptstyle 0}^2 + \left. 2 \! \left( \frac{\partial^2 W}{\partial Z_0 \partial \, r_{\scriptscriptstyle k}} \right)_{\!\scriptscriptstyle 0} \! \left( \frac{\partial Z^0}{\partial \, r_{\scriptscriptstyle k}} \right)_{\!\scriptscriptstyle 0} \right.$$

und den numerischen Werten für die Koeffizienten in atomaren Einheiten

$$\begin{aligned} & \text{für } CH_4, CD_4 & \text{für } NH_4^+ \\ \left(\frac{\partial W}{\partial \tau_k}\right)_0 &= 0,19216\ldots = 0,22786 \\ \left(\frac{\partial W}{\partial q_{kl}}\right)_0 &= -0,078456\ldots = -0,093074 \\ \left(\frac{\partial^2 W}{\partial Z_0^2}\right)_0 &= 3,9778\ldots = 3,2155 \\ & \text{für } CH_4, CD_4 & \text{für } NH_4^+ \\ \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \tau_k^2}\right)_0 &= 0,51123\ldots = 0,32050 \\ \left(\frac{\partial^2 W}{\partial q_{kl}^3}\right)_0 &= 0,043953\ldots = 0,05679 \\ \left(\frac{\partial^2 W}{\partial Z_0 \partial \tau_k}\right)_0 &= 0.58281\ldots = 0.49142. \end{aligned}$$

#### C. Berechnung der Normalfrequenzen

Zahlreiche physikalische und chemische Eigenschaften des  $CH_4$ -und  $CD_4$ -Moleküls sowie des  $NH_4$ -Molekülions sprechen dafür, daß diese Verbindungen eine hohe Symmetrie besitzen, und zwar ist es sinnvoll. diesen Systemen die Symmetrie eines schwerpunktbesetzten gleichseitigen Tetraeders zuzuschreiben. mit dem Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Atom im Zentrum und vier Wasserstoff- bzw. Deuterium-Atomen an den Eckpunkten des Tetraeders. Aus der Gruppentheorie ist bekannt, daß ein solches System der Punktgruppe  $T_d$  angehört.

Diese Punktgruppe besitzt zwei nichtentartete irreduzible Darstellungen ( $A_1$  und  $A_2$ ). Wie Wigner zeigte, besitzt diese Gruppe außerdem eine doppeltentartete und zwei dreifachentartete irreduzible Darstellungen (E bzw.  $F_1$  und  $F_2$ ). Die Symmetrieeigenschaften der Punktgruppe  $T_d$  und die Frage, welchen irreduziblen Darstellungen Normalschwingungen angehören, sollen hier nicht näher erörtert werden, da Wigner und Herzberg ein solches System behandelt haben. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß die zu  $F_2$  gehörigen Normalschwingungen  $v_3$  und  $v_4$  ultrarotaktiv sind, während alle vorkommenden Fundamentalschwingungen  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  und  $v_4$  Raman-aktiv sind.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> E. Wigner, Gruppentheorie, Braunschweig 1931.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, New York 1951.

## C.1. Die symmetrischen Koordinaten, die potentielle Energie

Man erkennt aus Gl. (39), daß die Potentialfunktion die gleiche Symmetrie wie der geometrische Aufbau der Moleküle besitzt. Diesen Sachverhalt hatte schon Dennison<sup>6</sup> vermutet.

Die Aufenthaltsorte der vier Außenatome sollen mit  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  und der Aufenthaltsort des Zentralatoms soll mit  $P_5$  gekennzeichnet werden. Mit dieser Bezeichnung ist also

$$\overline{P_k}\overline{P}_l = \overline{q} + \Delta q_{kl} = q_{kl} 
\overline{P_s}\overline{P}_k = \overline{r} + \Delta r_k = r_k.$$
(41)

Das System hat 9 innere Freiheitsgrade. Demnach sind nur 9 der 10 Variablen  $r_k$  und  $q_{kl}$  voneinander unabhängig. Da außerdem die bisher verwendeten  $r_k$  und  $q_{kl}$  für eine Berechnung der Normalfrequenz ungeeignet sind, sollen 9 neue voneinander unabhängige symmetrische Koordinaten eingeführt werden, die die Behandlung des Problems vereinfachen. Wir folgen damit einer Methode von Salant und Rosenthal<sup>7</sup>. Es wird ein rechtwinkliges xyz-Koordinatensystem gewählt, dessen Ursprung im geometrischen Schwerpunkt des Systems liegt. Es gilt also

$$q_{kl}^{2} = (x_{k} - x_{l})^{2} + (y_{k} - y_{l})^{2} + (z_{k} - z_{l})^{2}$$

$$r_{k}^{2} = (x_{5} - x_{k})^{2} + (y_{5} - y_{k})^{2} + (z_{5} - z_{k})^{2}.$$
(42)

Die neuen Variablen sollen sein

$$\begin{split} \xi &= x_5 - \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 x_k, \; \eta = y_5 - \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 y_k, \; \zeta = z_5 - \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 z_k \\ x &= x_4 - \frac{1}{3} \left( x_1 + x_2 + x_3 \right), \; y = y_4 - \frac{1}{3} \left( y_1 + y_2 + y_3 \right) \\ \overline{q} \sqrt{\frac{2}{3}} + z &= z_4 - \frac{1}{3} \left( z_1 + z_2 + z_3 \right), \; u = x_1 - \frac{1}{2} \left( x_2 + x_3 \right) \\ v + \frac{1}{2} \sqrt{3} \, \overline{q} &= y_1 - \frac{1}{2} \left( y_2 + y_3 \right), \; w + \overline{q} = x_3 - x_2, \end{split}$$

mit den aus geometrischen Gründen folgenden Nebenbedingungen

$$z_1 - \frac{1}{2}(z_2 + z_3) = 0$$
,  $y_3 - y_2 = 0$ ,  $z_3 - z_2 = 0$ .

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> D. M. Dennison, Rev. mod. Physics 3 (1931) 303.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> E. O. SALANT und I. E. ROSENTHAL, Physic. Rev. 42 (1932) 812; I. E. ROSENTHAL, Physic. Rev. 45 (1934) 538.

Eliminiert man aus den Gl. (42) und (43) die  $x_k$ ,  $y_k$ ,  $z_k$ , entwickelt die sich daraus ergebenden Beziehungen in Taylorreihen und sieht die Differentiale 2. Ordnung als vernachlässigbar klein an, so ergibt sich

$$\Delta r_{1} + \Delta r_{2} + \Delta r_{3} + \Delta r_{4} = z - \frac{2}{3} \mid \overline{2} \mid v + \sqrt{\frac{2}{3}} \mid w,$$

$$\frac{1}{3} (\Delta r_{1} + \Delta r_{2} + \Delta r_{3}) - \Delta r_{4} = \frac{4}{3} \mid \overline{z} - \frac{2}{3} \mid z - \frac{2}{9} \mid \overline{2} \mid v + \frac{1}{3} \mid \overline{\frac{2}{3}} \mid w,$$

$$\frac{1}{2} (\Delta r_{2} + \Delta r_{3}) - \Delta r_{1} = \sqrt{2} \mid \eta + \frac{1}{2} \mid \sqrt{\frac{1}{2}} \mid y - \frac{1}{3} \mid \overline{2} \mid v + \frac{1}{2} \mid \overline{\frac{2}{3}} \mid w,$$

$$\Delta r_{2} - \Delta r_{3} = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \xi + \frac{1}{4} \mid x + \frac{1}{3} \mid u \right),$$

$$\Delta q_{14} + \Delta q_{24} + \Delta q_{34} = |\overline{6} \mid z + |\overline{\frac{1}{3}} \mid v - \frac{1}{2} \mid w,$$

$$\frac{1}{2} (\Delta q_{34} + \Delta q_{24}) - \Delta q_{14} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{3} \mid y + \frac{1}{2} \sqrt[3]{3} \left( -v + \frac{1}{2} \sqrt[3]{3} \mid w \right),$$

$$\Delta q_{14} + \Delta q_{34} = x + \frac{1}{3} \mid u,$$

$$\Delta q_{12} + \Delta q_{13} + \Delta q_{23} = \sqrt[3]{\left(v + \frac{\sqrt{3}}{2} \mid w\right)},$$

$$\frac{1}{2} (\Delta q_{12} + \Delta q_{13}) - \Delta q_{23} = -\frac{\sqrt[3]{2}}{2} \left( -v + \frac{\sqrt[3]{3}}{2} \mid w \right),$$

Diese Funktionen legen es nahe, weitere Vereinfachungen einzuführen

 $\Delta q_{12} - \Delta q_{13} = u.$ 

$$\alpha = x + \frac{4}{3} u, \quad \beta = y - \frac{4}{3} v + \frac{2}{\sqrt{3}} w, \quad \gamma = -2z + \sqrt{2} \left( \frac{2}{3} v + \frac{1}{\sqrt{3}} w \right),$$

$$\varrho = x - \frac{2}{3} u, \quad \sigma = y + \frac{2}{3} v - \frac{1}{\sqrt{3}} w, \quad \tau = 2z + \sqrt{2} \left( \frac{4}{3} v + \frac{2}{\sqrt{3}} w \right).$$
(45)

Ersetzt man nun die  $\Delta r_k$  und die  $\Delta q_{kl}$  in der Potentialfunktion (39) durch die aus Gl. (43), (44) und (45) folgenden Beziehungen und beachtet weiterhin, daß

$$\sum_{k \neq l}^{4} \frac{1}{2} \Delta q_{kl} - \sqrt{6} \sum_{k=1}^{4} \Delta r_{k}$$

$$= 2 \frac{1}{q} \left[ \sum_{k=1}^{4} (\Delta r_{k})^{2} - 4 (\xi^{2} + \eta^{2} + \xi^{2}) - \frac{1}{4} \sum_{k=l}^{4} \frac{1}{2} (\Delta q_{kl})^{2} \right]$$
(46)

gilt, so läßt sich die Potentialfunktion in den neuen symmetrischen Koordinaten schließlich schreiben

$$\begin{split} W - W_0 &= \frac{1}{2} \left\{ \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r_k^2} \right)_0 - \frac{32}{3} \frac{1}{q} \left( \frac{\partial W}{\partial q_{kl}} \right)_0 \right] (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right. \\ &+ \frac{1}{12} \left[ \frac{1}{q} \left( \frac{\partial W}{\partial q_{kl}} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r_k^2} \right)_0 + 3 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial q_{kl^2}} \right)_0 \right] (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \\ &+ \frac{1}{4} \left[ \left( \frac{\partial^2 W}{\partial q_{kl^2}} \right)_0 - \frac{1}{q} \left( \frac{\partial W}{\partial q_{kl}} \right)_0 \right] (\varrho^2 + \sigma^2) \\ &+ \frac{1}{3} \left[ \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r_k^2} \right)_0 + 4 \frac{1}{q} \left( \frac{\partial W}{\partial q_{kl}} \right)_0 \right] (\alpha \xi + \beta \eta + \gamma \zeta) \\ &+ \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r_k^2} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 W}{\partial q_{kl^2}} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 W}{\partial Z_0^2} \right)_0 \left( \frac{\partial Z_0}{\partial r_k} \right)_0^2 \\ &+ 2 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial Z_0 \partial r_k} \right)_0 \left( \frac{\partial Z_0}{\partial r_k} \right)_0 \right] \tau^2 \right\} \end{split}$$

mit den Bedeutungen (in atomaren Einheiten)

## C. 2. Die kinetische Energie des Systems

Die Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen sollen sein

$$\Delta X_{k} = \Delta x_{k} + \psi y_{k} + \Theta z_{k}$$

$$\Delta Y_{k} = -\psi x_{k} + \Delta y_{k} + \varphi z_{k}$$

$$\Delta Z = -\Theta x_{k} - \varphi y_{k} + \Delta z_{k},$$
(48)

d. h. sie setzen sich in allgemeiner Form aus Translationen und kleinen Drehungen zusammen. Dabei bedeuten  $\Theta$ ,  $\Psi$ ,  $\varphi$  die bekannten Eulerschen Winkel. Die kinetische Energie des Systems ist in den Koordinaten (48)

$$T=rac{1}{2}\sum\limits_{k=1}^{5}m_{k}\left(ec{\Delta\dot{X}_{k}}+ec{\Delta\dot{Y}_{k}}+ec{\Delta\dot{Z}_{k}}
ight).$$

Führt man hierin an Stelle der  $x_k$ ,  $y_k$  und  $z_k$  die Koordinaten  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\iota$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\varrho$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$  aus Gl. (45) ein und beachtet die Sätze von der Erzaltung des Gesamtimpulses und des Drehimpulses des Systems, so folgt für die kinetische Energie

$$T = T_1(\dot{\xi}, \dot{\alpha}, \dot{\varrho}) + T_1(\dot{\eta}, \dot{\beta}, \dot{\sigma}) + T_2(\dot{\zeta}, \dot{\gamma}, \dot{\tau})$$
mit  $T_1(\dot{\xi}, \dot{\alpha}, \dot{\varrho}) = \frac{1}{2} m_a (4\mu \dot{\xi}^2 + \frac{1}{8} \dot{\alpha}^2 + \frac{1}{4} \dot{\varrho}^2),$  (49)
$$T_1(\dot{\eta}, \dot{\beta}, \dot{\sigma}) = \frac{1}{2} m_a (4\mu \dot{\gamma}^2 + \frac{1}{8} \dot{\beta}^3 + \frac{1}{4} \dot{\sigma}^2) \text{ und}$$

$$T_2(\dot{\xi}, \dot{\gamma}, \dot{\tau}) = \frac{1}{2} m_a (4\mu \dot{\xi}^2 + \frac{1}{8} \dot{\gamma}^2 + \frac{1}{16} \dot{\tau}^2).$$

Darin ist  $\mu = \frac{m_z}{4m_a - m_z}$ , wobei  $m_a$  und  $m_z$  die Masse eines Außenatoms bzw. des Zentralatoms darstellen.

## C. 3. Die Säkulargleichung

Die Normalfrequenzen bestimmen sich aus der Koeffizientendeterminante der Gleichungen für die potentielle Energie und die
kinetische Energie. Die Säkulardeterminante setzt sich in unserem
Falle aus drei zweireihigen und drei einreihigen Determinanten zusammen. Jede dieser Determinanten muß einzeln verschwinden.
Weiterhin sind die zweireihigen Teildeterminanten gleich und das
Diagonalelement tritt zweimal auf. In der Sprache der Schwingungstheorie heißt das, daß vier Normalschwingungen auftreten, zwei von
ihnen sind dreifach, eine ist zweifach entartet. Löst man die Teildeterminanten auf, so folgt für die Normalfrequenzen

$$\omega_{1} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{E}{m_{a}}}, \quad \omega_{2} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{C}{m_{a}}},$$

$$\omega_{3,4} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{1}{m_{a}} \left\{ \left(\frac{A}{2\mu} + 16B\right) \pm \sqrt{\left(\frac{A}{2\mu} - 16B\right)^{3} + 32\frac{D^{2}}{\mu}} \right\}}.$$
(50)

Die hieraus berechneten numerischen Werte sind in Tab. 2 unter  $Z_0 = f(r_k)$  zusammengestellt.

## D. Vergleich der abgeleiteten Energiefunktion mit halbempirischen Funktionen

Beinahe alle bisher durchgeführten theoretischen Untersuchungen beruhen im Abweichung von unseren Überlegungen auf folgender Methode: Man ermittelte aus den experimentell gefundenen Ultrarotund Raman-Spektren die Normalfrequenzen und stellte eine zwar

physikalisch sinnvolle aber dennoch willkürliche Potentialfunktion auf mit den Kräftekonstanten als Konstanten dieser Funktion. Nun bestimmte man aus den Normalfrequenzen die Werte der Kräftekonstanten. Eine Schwierigkeit dieser halbempirischen Methode liegt darin, daß im allgemeinen die Zahl der Kräftekonstanten größer ist als die Anzahl der beobachtbaren Normalfrequenzen. Man kann in diesen Fällen die Normalfrequenzen von isotopen Molekülen hinzuziehen, da für solche Moleküle in sehr guter Näherung die gleichen Kräftekonstanten wie die des zu untersuchenden Moleküls zu erwarten sind, andererseits die Normalfrequenzen sich unterscheiden. Die dadurch zum ursprünglichen Kalkül hinzutretenden Bestimmungsgleichungen reichen dann im allgemeinen aus, die Werte der Kräftekonstanten zu bestimmen. Ein Ausweg aus diesem verhältnismäßig komplizierten und physikalisch etwas unübersichtlichen Verfahren besteht darin, daß man bestimmte Annahmen über die Art der in dem Molekül wirksamen Kräfte macht und dadurch im Ansatz der Potentialfunktion die Anzahl der zu ermittelnden Kräftekonstanten herabsetzen kann.

Es sollen hier die wesentlichsten vorliegenden halbempirischen Funktionstypen mit unseren Überlegungen und Ergebnissen verglichen werden.

#### D. 1. Die Zentralkräftefunktion

Dieser Ansatz beruht auf der Annahme, daß nur Zentralkräfte zwischen den Atomen im Molekül wirksam sind, d. h. die potentielle Energie des Systems muß sich als rein quadratische Funktion der Auslenkungen der Atome aus ihren Ruhelagen darstellen lassen. Gemischtquadratische Glieder dürfen nicht auftreten. Es muß also gelten

$$W-W_0 = \frac{1}{2} \sum_i a_{ii} S_i^2,$$

wenn  $S_i$  die Auslenkung des i-ten Atoms aus seiner Ruhelage bedeutet. Für unser Molekülsystem folgt daraus, wenn die weiter oben verwendete Bezeichnungsweise beibehalten wird, daß sich die potentielle Energie schreiben läßt

$$W - W_0 = -\alpha \sum_{k=1}^{4} \Delta q_{kl} + \sqrt{6} \beta \sum_{k=1}^{4} \Delta r_k + \frac{1}{2} K_1 \sum_{k=1}^{4} \frac{1}{2} (\Delta q_{kl})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{k=1}^{4} (\Delta r_k)^2.$$
 (51)

un hatte die potentielle Energie unseres Beispiels die Form Gl. (39). tiese Funktion geht aber über in die Beziehung (51), wenn man d=0etzt. Es war

$$d = \left( \frac{\partial^2 W}{\partial Z_0^{-2}} \right)_0 \left( \frac{\partial Z_0}{\partial r_k} \right)_0^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 W}{\partial Z_0 \partial r_k} \right)_0 \left( \frac{\partial Z_0}{\partial r_k} \right)_0.$$

wird also Null, wenn die Terme  $\frac{\partial Z_0}{\partial r_k} = 0$  sind, d. h. wenn die effekve Kernladungszahl eine Konstante ist und nicht wie in unserer odellrechnung vom Abstand Zentralatom-Außenatom abhängt. amit kann man die beschriebene Zentralkräftefunktion als eine ie sich zeigen wird — gute Näherung unserer Potentialfunktion anchen. Stellt man nämlich unter der Voraussetzung  $Z_0 \neq f(r_k)$  die oben emachten Überlegungen noch einmal an, so erfährt der Ausdruck ir die potentielle Energie unseres Systemes Gl. (47) nur eine geringigige Änderung. Lediglich der Koeffizient E wird zu

$$E' = \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r_{\mu^2}} \right)_0 + \left( \frac{\partial^2 W}{\partial q_{\mu^2}} \right)_0 \right].$$

Weiterhin folgt daraus die Tatsache, daß gegenüber den früheren aten nur die Normalfrequenz  $\omega_1$  in

$$\omega_1{'}=rac{2}{\pi}\sqrt{rac{\overline{E'}}{m_a}}$$

oergeht, währenddessen die übrigen Normalfrequenzen  $\omega_2,\,\omega_3,\,\omega_4$  unerändert bleiben.

Dieser Tatbestand läßt sich anschaulich deuten.  $Z_0$  erwies sich in nserem Beispiel als abhängig von den Auslenkungen der Außenatome. Tährend nun bei der symmetrischen Schwingung mit der Frequenz  $\omega_1$ e Änderung von  $Z_0$  für die Auslenkung aller vier Außenatome gleichrichtet ist, diese Wirkungen sich also verstärken, wird bei den Schwin- ${
m ingen\ mit\ }\omega_2,\,\omega_3,\,\omega_4\,{
m die\ \ddot{A}nderung\ von\ }Z_0\,{
m infolge\ der\ Auslenkung\ eines}$ ußenatoms gerade kompensiert durch die Änderung von  $Z_{\scriptscriptstyle 0}$  infolge der uslenkungen der übrigen Außenatome. So ist zu verstehen, daß nur die requenz  $\omega_1$  für die Fälle  $Z_0 = \text{const}$  und  $Z_0 = f(r_k)$  verschieden ist.

In Tab. 2 sind die entsprechenden Werte gegenübergestellt.

## D. 2. Die Valenzkräftefunktion

Im Falle unseres schwerpunktbesetzten Tetraedermoleküls folgt nter der Annahme von Valenzkräften für die potentielle Energie

$$W - W_0 = \frac{1}{2} K \sum_{k=1}^{4} (\Delta r_k)^2 + \frac{1}{2} K_{\delta} \sum_{k \neq l}^{4} \frac{1}{2} (\Delta \delta_{kl})^2, \quad (52)$$

wobei K,  $K_{\delta}$  Kräftekonstanten und die  $\Delta \delta_{k\,l}$  die Änderungen der entsprechenden Valenzwinkel bedeuten.

Diese potentielle Energie soll ebenfalls mit der nach unserer Methode gewonnenen Energiefunktion (41) verglichen werden. Der Term  $K_{\delta}$   $\sum\limits_{k \neq l} (\varDelta \, \delta_{k \, l})^2$  ist für unsere Betrachtung recht interessant. In erster Näherung läßt sich nämlich die Beziehung angeben

$$ar{r}_{k} \Delta \delta_{kl} = \frac{1}{2} \Delta q_{kl} \sqrt{3} - \sqrt{\frac{1}{2}} (\Delta r_{k} + \Delta r_{l}) \; .$$

Da nun aber in Gl. (52) die Winkeldeformation als Quadrat erscheint, enthält der zweite Ausdruck der rechten Seite von Gl. (52) Terme der Art  $\Delta r_k \Delta r_l$  mit  $K \neq l$  und K = l, also Terme, die auch in unserer Energiefunktion in den Gliedern  $(\Sigma \Delta r_k)^2$  auftreten. Es folgt mit dem Vorhergehenden daraus, daß unsere Methode zu einer Energiefunktion führt, die sich im wesentlichsten aus Zentralkräften aufbaut, aber neben weiteren Termen Anteile enthält, die in der Valenzkräftefunktion auftreten.

#### D. 3. Die UREY-BRADLEY-Funktion

Eine für die Diskussion unserer Ergebnisse interessante Untersuchung haben UREY und BRADLEY<sup>8</sup> angestellt. Sie haben erstmalig eine Kombination von Zentralkräften und Valenzkräften für die Aufstellung der Energiefunktion verwendet. In der bisherigen Bezeichnungsweise nahmen sie folgende potentielle Energie an

$$\begin{split} W - W_0 &= -a \, \left( \, \, \sum_{k \neq l}^4 \, \frac{1}{2} \, \varDelta \, q_{kl} - 6 \, \sum_{k = 1}^4 \, \varDelta \, r_k \right) + \frac{1}{2} \, K_1 \, \sum_{k \neq l}^4 \, \frac{1}{2} \, (\varDelta \, q_{kl})^2 \\ &+ \frac{1}{2} \, K_2 \, \sum_{k = 1}^4 \, \, (\varDelta \, r_k)^2 + \frac{1}{2} \, K_\delta \, \sum_{k \neq l}^4 \, \frac{1}{2} \, (\varDelta \, \delta_{kl})^2, \end{split}$$

die sich von unserer Energiefunktion nur um Glieder der Form  $\Delta q_{kl}{}^2 \Delta r_k$  unterscheidet. Urey und Bradley machten jedoch eine zusätzliche Annahme über die rücktreibenden Kräfte zwischen den Eckatomen. Sie gaben ihnen die Gestalt  $^1/r^n$  entsprechend den rücktreibenden Kräften zwischen Ionen in Kristallen. Für n>2 lassen sich mit der Urey-Bradley-Funktion die Normalschwingungen des Moleküls besser beschreiben als mit der Zentralkräfte- oder Valenzkräftefunktion.

<sup>8</sup> H. C. UREY und C. A. BRADLEY, Physic. Rev. 38 (1931) 1969.

## D. 4. Vergleich der berechneten Normalfrequenzen mit den beobachteten Daten

Tab. 2 zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten in Hinsicht auf die Schwierigkeit des Problems recht gut ist. Wesentlich ist, daß die berechneten Wellenzahlen gegenüber den experimentellen Werten die richtige Reihenfolge haben, insbesondere, daß die Wellenzahlen der beiden Deformationsschwingungen in allen Fällen kleiner als die der Valenzschwingungen sind. Die

Tabelle 2

Mole- kül	Schwingung	Тур	$\overline{v}[\mathrm{cm}^{-1}]$ beob.	$\overline{v}[\mathrm{cm}^{-1}]$ $Z_0 = f(r_k)$ berechn.	4[%]	$egin{aligned} ar{ u}[ ext{cm}^{-1}] \ Z_0 &=  ext{const} \end{aligned}$	4[%]
				bereenn.		berechn.	
CH <sub>4</sub>	$\omega_1$ sym.	v	2914	3009	+ 3	4244	+46
	$\omega_2$ sym.	δ	1526	1315	-14	1315	-14
	$\omega_{\rm s}$ antisym.	ν	3020	3955	+30	3955	+30
	$\omega_4$ antisym.	δ	1306	1796	+38	1796	+38
CD <sub>4</sub>	$\omega_1$ sym.	v	2085	2129	+ 2	3002	+44
	$\omega_2$ sym.	δ	1054	930	- 12	930	-12
	$\omega_{\rm a}$ antisym.	v	2258	2935	+30	2935	+30
	$\omega_4$ antisym.	δ	996	1355	+36	1355	+ 36
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\omega_1$ sym.	v	3033	3600	+19	4565	+51
	$\omega_2$ sym.	8	1685	1494	11	1494	11
	$\omega_{\rm s}$ antisym.	2	3134	4156	+33	4156	+33
6	$\omega_4$ antisym.	8	1397	2019	+45	2019	+45

Abweichung der berechneten von den beobachteten Wellenzahlen sind erklärbar. Sie liegen offensichtlich in der hier angewandten Methode begründet. Es sind nämlich die Abweichungen bei der symmetrischen Schwingungstypen stets kleiner als die bei den antisymmetrischen. Mit der Wahl unseres Molekülmodells wurde eine vollkommen zentralsymmetrische Elektronenverteilung angenommen, und nur die Anordnung der Protonen bzw. Deuteronen an den Ecken eines Tetraeders bedeutete eine Abweichung von der Zentralsymmetrie des Gesamtproblems. In Wirklichkeit wird jedoch sicherlich die Elektronendichte in der Umgebung der Protonen bzw. Deuteronen größer sein als auf der Kugelschale mit dem Radius C-H usw. zwischen den Protonen bzw. Deuteronen. Dieser Unterschied zwischen unserem Modell und

den wirklichen Verhältnissen wirkt sich natürlich auf die antisymmetrischen Schwingungen stärker aus als auf die symmetrischen Schwingungen, und es wird somit verständlich, daß die berechneten Normalfrequenzen der symmetrischen Schwingungstypen dichter an den experimentellen Werten liegen als die der antisymmetrischen Schwingungstypen.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

## The Hydrogenation of Cyclopropane over Iron Catalysts with and without the Addition of Potash

 $_{\mathrm{By}}$ 

#### KENNETH E. HAYES 1 and HUGH S. TAYLOR

With 8 figures

(Received 2, 1, 58)

#### Summary

The initial rate of reaction in the hydrogenation of cyclopropane on iron catalysts with and without the addition of potash is given by

$$-d (P_{C_0H_0})/dt = k P_{C_0H_0}/P_{H_0}$$

For catalysts containing 0.5, 1.0 and 1.5 percent potash the overall rate is of this same form. For iron catalysts with no added potash or one containing 0.05 percent potash the overall rate is

$$-d (P_{\sigma_2 H_a})/dt = k P_{\sigma_2 H_a}/P_{H_a} \exp{-\operatorname{ax} P^{\circ}_{\sigma_2 H_a}}$$

where  $P^{\circ}$  indicates the initial pressure, a is a constant, and 100 x is the percentage reaction. The exponential term is attributed to auto-poisoning of the catalyst by dehydrogenated residues. Isomerization of the cyclopropane is postulated as the slow step and the influence of potash is similar to that found in the hydrocracking of ethane on these catalysts.

Two researches of Karl F. Bonhoeffer proved to be of great utility in the investigation of mechanism in surface catalysis. The experimental achievement of para-hydrogen production provided the catalytic chemist with a new tool for the exploration of the nature of the interaction between hydrogen and a catalytic surface either when present alone or in admixture with another reactant undergoing hydrogenation. His researches with Harteck, demonstrating the dehydrogenation of hydrocarbons under the action of hydrogen atoms from a Wood's discharge tube, directed attention to the influence of free atoms and radicals and therefore of the unsaturated atoms in catalyst surfaces in promoting the degradation of hydrocarbon species.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Present address: The National Research Council, Ottawa 2, Canada.

CIMINO, BOUDART and TAYLOR<sup>2</sup> showed that the addition of potash to iron catalysts stabilizes ethylenic residues on the surface while in the absence of potash acetylenic residues predominate. The present investigation extends these findings to the hydrogenation of cyclopropane, a reaction which occurs on these catalysts some 100°C. in

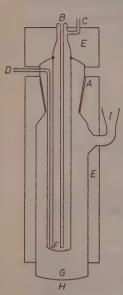


Fig. 1. Diagram of reaction vessel

temperature below that of the ethane reaction previously examined. Earlier studies of the hydrogenation of cyclopropane have been carried out on nickel<sup>3-5</sup>, platinum<sup>5,6</sup> and palladium<sup>5,6</sup> as catalysts, but to date no work has been reported using iron. Because of the change in pressure, the reaction may be followed manometrically.

#### Experimental

Apparatus: The apparatus, with the exception of the reaction vessel, was a conventional high vacuum system. The reaction vessel, shown in Fig. 1, was designed to give good temperature control and a means of rapidly changing the temperature without the need of a manostating system. The reaction vessel proper, F, was made of 25 mm. Pyrex brand glass, with the inlet, D, and outlet, C, of 6 mm. tubing. B is a 6 mm. thermocouple well. G is a removable boiler of 64 mm. tubing, connected to the reaction flask by a 55/50 standard taper joint at A. H is the heater, I a condenser connection and E is insulation. The reac-

tion vessel was connected to the rest of the apparatus at D through a mercury manometer, by which the course of the reaction was followed.

Materials: Hydrogen was tank electrolytic hydrogen purified by passage through palladized asbestos at 300 °C. followed by calcium chloride, "ascarite" and magnesium perchlorate. A final drying was accomplished by passing the gas through a long spiral immersed in liquid nitrogen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A. CIMINO, M. BOUDART and H. TAYLOR, J. physic. Chem. 58 (1954) 796.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> R. WILLSTÄTTER and J. BRUCE, Ber. 40 (1907) 4456.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> E. S. CORNER and R. N. PEASE, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17 (1945) 564.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> G. C. Bond and J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 713.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> G. C. Bond and J. Turkevich, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 1335.

Cyclopropane was Matheson 99.5 percent grade; it was further purified by passage through magnesium perchlorate followed by triple distillation from liquid nitrogen. In each distillation the first and last third were discarded.

Propane was Matheson 99 percent grade and was purified in the same manner as the cyclopropane.

Gas mixtures. Cyclopropane was collected in a flask of known volume, its pressure read, and frozen by liquid nitrogen in a thimble of known volume attached to the flask, the thimble being then closed off from the flask. Hydrogen from storage was admitted to the flask until the desired pressure had been reached, the liquid nitrogen was removed and the gases allowed to mix. More thorough mixing was accomplished with the aid of a Töpler pump. The mixture was then stored until required. The gas mixtures used all had an excess of hydrogen to minimize carbon deposition.

Catalysts. The catalysts were prepared by fusion of Alan Wood magnetite ore with potassium carbonate. The following catalysts were investigated:

- 1. Fused Alan Wood ore
- 2. Fused Alan Wood ore plus 0.05 percent  $K_2O$
- 3. Fused Alan Wood ore plus 0.50 percent  $K_2O$
- 4. Fused Alan Wood ore plus 1.0 percent  $K_2O$
- 5. Fused Alan Wood ore plus 1.5 percent  $K_2O$ .

Experimental Procedure: One gram of catalyst (40—100 mesh) was put into the cleaned reaction vessel which was then fused into the vacuum system at D. A vacuum stopcock was sealed into the outlet at C using 2 mm. capillary tubing, and the reactor evacuated. For the reduction of the catalyst the boiler was replaced by an electric furnace. The reduction took place at 450—60°C with hydrogen, at a flow of 15 liters/hour, for either 15 or 39 hours. The catalyst was then cooled in a flow of hydrogen to room temperature. The exit stopcock was closed and the reactor evacuated for about an hour and a half. Early in the evacuation the 2 mm. tubing at the outlet was sealed, thus

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> All the catalysts and their analyses were obtained through the courtesy of the M. W. Kellogg Company, Jersey City, New Jersey.

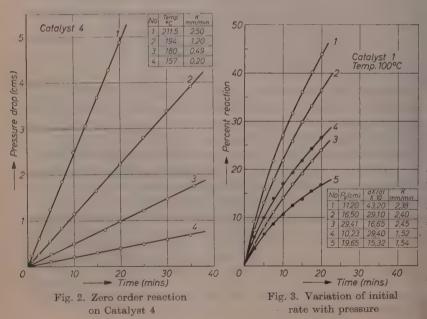
 $<sup>^8</sup>$  Analysis of the fused Alan Wood ore gave the following percentage composition: Fe 73.0;  $Al_2O_3$  0.76;  $SiO_2$  0.73;  $TiO_2$  0.17; MgO 0.08; CaO 0.04;  $\textit{Na}_2O$  0.004.

isolating the exit stopcock; this was found to be necessary as heat, rising from the boiler during a run, caused the grease in the stopcock to soften, thus admitting air and leading to a catalyst of extremely short life.

With the boiler containing a suitable liquid (water, nitrobenzene, benzaldehyde, aniline, etc.), the operating temperature was obtained. The appropriate hydrogen/cyclopropane mixture was admitted to the mixing flask to a predetermined pressure in order to attain the desired initial pressure in the reactor. When the reactor stopcock was opened, pressure equilibrium was rapidly attained, the stopcock was closed and the pressure drop followed with time. At the end of a reaction the vessel was evacuated for the desired length of time.

#### **Results and Discussion**

The kinetics of the reaction were obtained by examination of the pressure time curves for two classes of experiment; those made at various initial total pressure  $P^{\circ}$  at a constant hydrogen/cyclopropane ratio R, and those made at constant hydrogen or cyclopropane initial pressures ( $P_{H_2}$  and  $P_{C_3H_6}$ ) for various values of R.



For all five of the catalysts the *initial* rate was given by:

$$-dP/dt = -dP_{C_2H_2}/dt = k P_{C_2H_2}/P_{H_2}$$
 (1)

where P is the total pressure at time t.

The *overall* rate is of this same form for catalysts 3, 4 and 5. For catalysts 1 and 2 the overall rate is given by:

$$-dP/dt = -dP_{C_3H_6}/dt = k P_{C_3H_6}/P_{H_2} \exp -ax P^{\circ}_{C_3H_6}$$
 (2)

where a is a constant and  $100 \,\mathrm{x}$  is the percentage of the cyclopropane reacted.

Equation (1) may be transformed giving:

$$dx/dt = \frac{k(1+R)(1-x)}{P(R-x)}.$$
 (3)

It is now apparent that, for R=1, we have a zero order reaction, initially for all catalysts, and overall for catalysts 3, 4 and 5. Fig. 2 illustrates this overall zero order reaction for a set of runs on catalyst 4.

Fig. 3 shows how the initial rate is inversely proportional to  $P^{\circ}$ , for a fixed value of R. The difference between the open and closed points will be explained later.

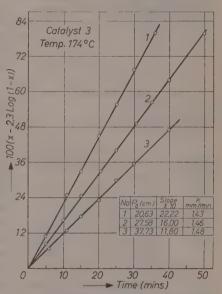


Fig. 4. Variation of rate with pressure for  $R=2=P^{\circ}_{H_2}/P^{\circ}_{C_3H_6}$ 

If equation (3) is integrated for values of R other than 1 we obtain:

$$x - [2.303 (R - 1) \log_{10} (1 - x)] = \frac{k (1 + R) t}{P^{\circ}}$$
 (4)

A plot of the left-hand side of equation (4) against t should therefore give a straight line with a slope equal to k  $(1 + R)/P^{\circ}$ . This is illustrated in Fig. 4 for catalyst 3 and with R = 2.

Integration of equation (2) for the simple case of R = 1 leads to:

exp. 
$$axP^{\circ}_{C_{s}H_{s}} = [k \ a \ t + 1]$$
 (5)

which may be written:

$$x = \frac{2.303}{a P^{\circ} C_{s} H_{s}} [\log. (t + t^{\circ}) - \log. t^{\circ}]$$
 (6)

where  $t^{\circ}=1/ak$ . Fig. 5 shows a plot of x against t for two runs on a sample of catalyst 1 with R=1. The constant a was obtained from these two curves by comparison of dx/dt at selected values of x and t, and a value of 0.225 cm.  $^{1}$  was obtained. Fig. 6 shows the same results

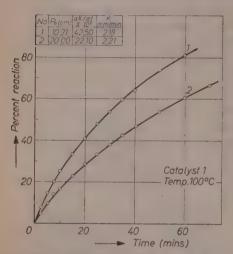


Fig. 5. Percent reaction versus time for Catalyst 1

plotted according to equation 6, using a value of 20.20 minutes for  $t^{\circ}$ . The calculated slope has the value  $2.303/aP^{\circ}_{C_{\bullet}H_{\bullet}}$  or  $4.606/aP^{\circ}$ , and the agreement between the calculated and experimental values of this slope is excellent.

Examination of the term  $\exp. -axP^{\circ}_{C_1H_0}$  in equation (2) would lead one to expect a poisoning effect by propane, because  $xP^{\circ}_{C_1H_0}$  is equal to the pressure of the reaction product, propane, at any time t. However, propane itself is not a poison to the reaction. Fig. 7 gives the results of three experiments on catalyst 1 which prove this. In experiment 1 the gas mixture contained purified

propane, with an initial propane: hydrogen:cyclopropane ratio of 1:2.43:2.43; it will be observed that the presence of propane had no effect whatever on the initial rate. We must, therefore, look further for an explanation of the poisoning effect.

Experiments on the reproducibility of the various catalysts showed a further difference between catalysts 3, 4 and 5, and 1 and 2. Repeated identical runs on the same sample of any of the high potash catalysts gave values of k which were all within 5 percent of one another. Pumping time between these runs was only 15 minutes. Comparative runs on different samples of these catalysts, reduced under identical conditions, also gave a reproducibility of better than 5 percent. Similar experiments on catalysts 1 and 2 showed a markedly different behavior. Repeated runs on the same catalyst gave reproducible

results (± 5 percent) only if the reaction vessel was pumped out for a minimum of an hour and a half between runs. Reproducibility between presumably identical samples was poor. This is illustrated in Fig. 3 where the open and closed points represent results for two different samples of catalyst 1 reduced under identical conditions.

The reduction technique also had a marked influence on the reaction. If the catalysts were reduced in hydrogen which had not been

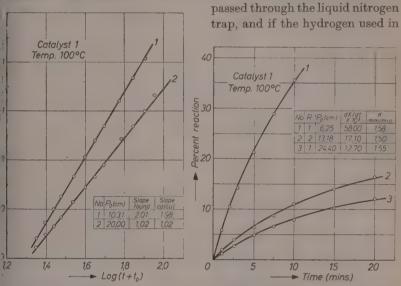


Fig. 6. Percent reaction versus  $\log (t + t^{\circ})$  Catalyst 1

Fig. 7. Reaction rate in presence of propane

the experiments was likewise not properly dried, all of the catalysts showed a much lower initial activity coupled with a cumulative loss in activity with time. This may be attributed to the formation of surface oxide by water vapor<sup>9, 10</sup>.

In all cases the activity of the catalysts was a function of the time of reduction (using liquid nitrogen-dried hydrogen), those catalysts reduced for 15 hours being about 30 percent more active than similar samples reduced for 39 hours. This loss of activity is probably due to loss of active surface by sintering.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> J. A. Almouist and C. A. Black, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 2814.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> J. P. McGeer and H. S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 73 (1951) 2743.

Plots of log, k against 1/T for the various catalysts were all obtained for catalysts reduced for 15 hours. Each line was obtained from the results with a single catalyst, and the points were obtained using a bracketing technique in which a reaction at one temperature is

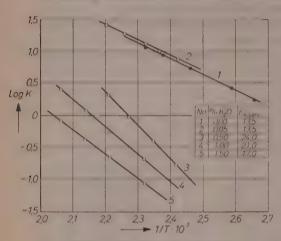


Fig. 8. Variation of reaction rate with temperature

compared with one before and after it at a different temperature. This guards against a fall in activity. The plots for those catalysts reduced for 39 hours are parallel to those shown in Fig. 8 for the 15 hour reductions, but are lower for any particular catalyst.

The manometric technique used to follow the course of the reaction gave no indication of the reaction products. In view of the possibility that the propane initially formed

in a) might be hydrocracking to yield either methane and ethane as in b), or methane as in c) the following experiment was performed.

a) 
$$C_3H_6+H_2\rightarrow C_3H_8$$
  
b)  $C_3H_8+H_2\rightarrow CH_4+C_2H_6$   
c)  $C_3H_8+2H_2\rightarrow 3\ CH_4$ 

An ordinary hydrogen/eyelopropane mixture was admitted to the catalyst, thus obtaining the activity level. After the reaction was over (20 minutes) the reaction vessel was pumped out and a 1:1 hydrogen/propane mixture admitted to the catalyst for two hours. At the end of this time a sample of the gas mixture was analyzed in the mass spectrometer. There was no difference between the spectrum of this mixture and the spectrum of the initial hydrogen/propane mixture. This proves that there were no secondary reactions taking place. The reactor was then pumped out and the first experiment repeated. There

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> The analyses were made through the courtesy of Professor John Turkevich, who kindly permitted the use of his mass spectrometer.

was no significant difference in the value of k obtained, thus proving that the initial catalytic activity had been maintained throughout.

The most probable rate determining step for the reaction, compatible with the kinetics, is the isomerization of the cyclopropane on the catalyst surface, followed by a rapid hydrogenation of the adsorbed propene. Propene is known to be rapidly hydrogenated on iron catalysts of the type used in this investigation, at temperatures as low as  $20\,^{\circ}\mathrm{C}^{12}$ . Moreover, it has been shown that cyclopropane may be isomerized over iron filings  $^{13}$ , at  $600\,^{\circ}\mathrm{C}$ , yielding a gas mixture containing up to 70 percent propene.

We can, therefore, assume a Langmuir-type mechanism, with hydrogen being adsorbed more strongly than the cyclopropane and covering a fraction of the surface. The cyclopropane will isomerize on the free surface (1 $-\Theta$ ), which is inversely proportional to  $P_{H_2}$ , and the kinetics will be identical with those found experimentally.

This will be true for the high potash catalysts, and true initially for catalysts 1 and 2. In order to account for the poisoning term exp.  $-axP_{C,H}^{\circ}$  of equation (2) we reason as follows. Cimino, Boudart and TAYLOR<sup>2</sup> have shown that hydrocarbons may dehydrogenate to give acetylenic residues on "pure" iron catalysts; and we may assume that in our case a small fraction of the cyclopropane which isomerizes is not hydrogenated, but breaks down further, with a loss of hydrogen, to form a stable dehydrogenated residue on the surface. If this effect is cumulative for every N molecules of cyclopropane hydrogenated n molecules will be deposited on the surface, with  $n \propto N$  and  $N \propto x P^{\circ}_{C_{\circ}H_{\bullet}}$ . The active surface will, therefore, be decreased by a fraction  $\Theta_n$ , where  $\Theta_v$  is the fraction of the surface covered by "poison," and is equal to  $axP^{\circ}_{C,H_{\bullet}}$ . At any time t, the fraction of the surface covered by hydrogen will be decreased by an amount  $\Theta_p$ , so that the free surface will be  $(1-\Theta-\Theta_p)$  or  $(1-\Theta_p)/P_{H_2}$ . This is the first approximation of (exp.  $-axP^{\circ}_{C,H_{\bullet}}/P_{H_{\bullet}}$  which was actually found.

The adsorbed residue could be removed by pumping for an hour and a half at reaction temperature, or more quickly by the continued admission of pure hydrogen, followed by a shorter pumping period.

The postulated mechanism is in direct contrast to that shown by Bond and Turkevich<sup>6</sup> for the reaction on platinum, palladium and nickel. These are much more potent hydrogenation catalysts than iron,

P. H. EMMETT and J. B. GRAY, J. Amer. chem. Soc. 66 (1944) 1338-43.
 V. N. IPATIEFF, Ber. 35 (1902) 1057-64.

and the surface in these cases is practically saturated with hydrogen. The rate-determining step assumed for these catalysts is the formation of a short-lived n-propyl radical, formed by interaction of cyclopropane from the gas phase with an adsorbed hydrogen atom, the rate of the reaction in these cases being proportional to the pressure of the cyclopropane alone.

The differences in the absolute activity of the various iron catalysts may be attributed to an accumulation of potash on the surface of catalysts 3, 4 and 5, leading to a lower surface area. This has been shown by Emmett<sup>14</sup> who proved that as much as 75 percent of the surface is covered by  $K_2O$  on the addition of 1.5 percent potash to the catalyst.

#### Acknowledgment

This work was supported in part by the Office of Naval Research, under Contract No. N6-onr-27018. We wish to express our thanks for this assistance.

#### Princeton, New Jersey

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> P. H. EMMETT and S. BRUNAUER, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) **310** -15.

## Sur le mécanisme de l'hydrogénation électrochimique

Par

#### XAVIER DE HEMPTINNE et JOSEPH C. JUNGERS

Avec 8 figures

(Reçu le 2. 1. 58)

#### Résumé

Les résultats obtenus dans ce travail, qui porte sur la réduction électrohimique des substances organiques sur cathode de nickel, indiquent que les ydrogénations étudiées se subdivisent en deux types fondamentalement ifférents. Dans les premières, que nous appellerons électrocatalytiques, les rotons déchargés par électrolyse réagissent avec le réactif de base suivant un récanisme qui s'apparente, par ses caractères cinétiques et la nature des roduits, à celui que l'on observe dans les réactions catalytiques. Les réactions u second type, que nous désignerons comme électrochimiques pures, présentent, par rapport aux réactions catalytiques, des différences marquées dans les aractères cinétiques et la nature des produits; elles se déroulent suivant un récanisme fondamentalement différent de celui des réactions du premier (roupe.

#### Introduction

En examinant les réactions réalisées par voie électrochimique, et particuièrement les hydrogénations dessubstances organiques, on constate qu'un grand tombre d'entre elles se produisent aussi sous l'action des catalyseurs métalliques. Lette observation permet de comprendre que la catalyse de contact ait pu upplanter dans la synthèse organique, la méthode électrochimique qui présente, ertes, des possibilités multiples, mais qui soulève aussi de sérieuses difficultés colmiques du fait qu'il faut opérer sur des solutions diluées qui doivent en outre présenter une conductivité suffisante.

Dans l'hydrogénation électrochimique, ce sont les protons, neutraisés à la cathode, qui fournisent l'hydrogène sous forme réactionnelle, andis que dans la réaction catalytique il provient de la forme moléulaire qui se fixe par adsorption activée sur le catalyseur.

L'obtention de l'hydrogène sous forme active est donc différente lans les deux pocédés, mais on peut légitimement présumer que, dans ertains cas au moins, l'évolution ultérieure de la réaction présentera me analogie marquée dans les deux méthodes, et peut-être même une dentité complète.

Dès l'abord on peut cependant prévoir que toutes les réactions électrochimiques ne trouveront pas leur analogue en catalyse; en effet, il est des produits que l'on peut aisément obtenir par voic électrochimique et que la catalyse de contact ne fournit pas C'est le cas, en particulier, des composés pinacoliques, que l'on obtient dans certaines conditions par réduction électrochimique des cétones, mais que l'on n'a pu synthétiser jusqu'ici par voie catalytique

Pour vérifier ces hypothèses et approfondir ces considérations nous avons donc entrepris une étude comparative de ces deux groupes de réactions. Comme nous avions déjà effectué dans ce laboratoire ur grand nombre d'études quantitatives sur l'hydrogénation des substances les plus diverses catalysée par le nickel, c'est également à ce métal que nous nous sommes adressés pour constituer la cathode de notre cellule électrolytique.

Cette étude a confirmé qu'il fallait en effet distinguer deux types de réactions électrochimiques; le premier, qui se produit sur des électrodes douées d'une activité catalytique propre, présente effectivement une grande analogie avec le mécanisme catalytique par la nature du produit formé, par l'influence de la concentration en réactif, et par l'action des produits et des substances étrangères sur la vitesse d'hydrogénation. Nous désignerons ces réactions comme électrocatalytiques

L'autre groupe, que nous appellerons électrochimique proprement dit, se distingue par l'action des réactifs et des substances étrangères et parfois même par la nature du produit:

Signalons aussi que, dans ces deux types, la vitesse d'hydrogénatior varie de manière différente avec l'intensité du courant, et que l'adjonction du réactif et des substances étrangères y modifie diversement la surtension à la cathode.

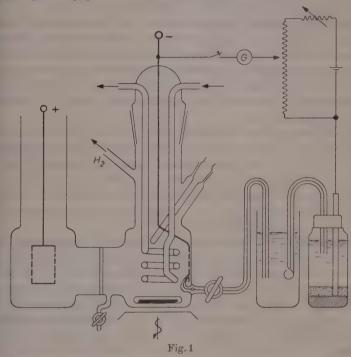
Notons encore que certaines substances peuvent, selon les conditions opératoires, subir l'hydrogénation suivant l'un ou l'autre mode.

Après avoir exposé les détails de la technique expérimentale, nous présenterons les résultats obtenus sur chacun de ces deux types de réactions.

## Technique expérimentale

L'appareil. Les deux compartiments de la cellule électrolytique, d'un volume utile de 100 cm³ environ, sont séparés par une paroi en verre fritté (n°3) d'une épaisseur de 3 mm et d'un diamètre de 25 mm. La solution du compartiment cathodique est homogénéisée au moyen

l'un agitateur magnétique. Un réfrigérant en serpentin, plongeant lans le liquide cathodique, permet de dissiper la chaleur produite par e courant du fait de la résistance ohmique. Un puits thermométrique permet de mesurer la température au moyen d'un thermocouple. Frâce à un robinet, on peut prélever des échantillons aux fins d'analyse l'hydrogène dégagé est recueilli sous une cloche à eau.



Il est instructif de mesurer aussi la différence de potentiel qui règne entre la cathode et la solution; dans ce but on amène au voisinage immédiat de la cathode un capillaire, contenant du catholyte, qui la relie à une électrode au calomel; la mesure s'effectue par la méthode de Poggendorff.

Les électrodes. L'anode, qui ne présente pas d'importance particulière pour la réaction envisagée, est constituée par une toile de platine. La cathode est en nickel et se présente, suivant le cas, sous forme d'une toile ou d'un fil replié en écheveau. L'activité de l'électrode, de même que la nature des réactions qu'elle produit, dépendent de la manière dont elle a été préparée. Les électrodes de nickel, traitées à l'acide chlorhydrique ou à l'acide nitrique concentrés, se révèlent inaptes à réaliser l'hydrogénation de l'acétone; elles peuvent cependant hydrogéner encore le benzaldéhyde en hydrobenzoïne.

Par contre, lorsqu'on recouvre la cathode d'un dépôt électrolytique ou si on y fixe du nickel de Raney, elle hydrogène l'acétone et transforme l'aldéhyde benzoïque en alcool benzylique.

Dans nos essais le dépôt de nickel actif sur l'électrode a été obtenu en utilisant comme support une toile de nickel en forme de cylindre (hauteur 35 mm; diamètre 25 mm) fonctionnant comme cathode dans l'électrolyse d'une solution aqueuse contenant 13 % en poids d'ammoniac et 0,1 g de sulfate de nickel au litre; l'opération est conduite à 40 °C avec un courant de 1,5 A pendant 1 heure; on lave l'électrode activée à l'eau distillée.

Bien que la préparation fût effectuée dans des conditions apparemment identiques, l'activité des électrodes obtenues pouvait différer d'un facteur de 10. Pour pouvoir étudier l'effet du dépôt catalytique de manière systématique, nous nous sommes adressés au nickel de Raney; il a été employé en quantité variant de 100 à 500 mg. Sous l'action du mouvement de la solution il est collecté en quelques secondes par l'électrode où il adhère de lui-même.

La solution. Les solutions électrolytiques doivent être choisies telles qu'elles dissolvent le réactif et qu'elles présentent une conductivité suffisante pour le courant. Les expériences rapportées ont été effectuées dans l'eau ou dans le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol, éventuellement dilués par l'eau, auxquels on avait ajouté un acide, un sel ou une base comme électrolyte. Pour conserver aux électrodes leur activité catalytique, il faut limiter les essais aux milieux neutre et alcalins.

Méthode de mesure. L'hydrogénation est conduite à ampérage constant; il est dès lors facile. connaissant d'une part l'intensité du courant en équivalents chimiques et, d'autre part, la quantité d'hydrogène recueilli sous la cloche, de préciser la fraction complémentaire fixée par le réactif.

Pour vérifier la netteté des réactions, il faut effectuer encore une analyse du mélange réactionnel. Les cétones et les aldéhydes sont dosés, d'après la méthode classique, par leur action sur le chlorhydrate d'hydroxylamine: l'acide chlorhydrique libéré est titré avec de la soude N/20 en précisant le point d'équivalence par mesure du pH au

moyen d'une électrode en verre. L'acide itaconique réagit sur l'eau de brome dont l'excès est titré en retour, par l'intermédiaire de l'iodure de potassium, avec de l'hyposulfite N/10. Pour les acides maléiques et fumariques, l'attaque par l'eau de brome est catalysée par un sel de mercure.

En conjuguant la mesure de l'hydrogène libéré avec la titration du réactif, il est possible de préciser s'il en disparaît une molécule ou deux par équivalent. On peut ainsi se faire une première idée de la nature du produit formé. Occasionnellement nous avons cependant jugé opportun de confirmer ces déductions par une identification directe. Les résultats de ces essais seront éventuellement précisés au cours de cet exposé.

Dans la suite, les concentrations sont exprimées en moles par litre (mol. l<sup>-1</sup>); la vitesse de dégagement d'hydrogène ( $V_{H_i}$ ) est traduite en cm³ de gaz à température et pression normales recueillis par minute (cm³ . mn<sup>-1</sup>) et la vitesse d'hydrogénation ( $V_R$ ) en cm³ d'hydrogène fixé par minute (cm³ · mn<sup>-1</sup>). Les conditions opératoires seront précisées lors de la présentation des résultats.

#### Les réactions électrocatalytiques

## Influence de l'intensité du courant

L'influence de l'intensité du courant sur la vitesse d'hydrogénation se trouve illustrée par les données de la figure 2, relative à l'acide maléique. On constate que pour de faibles ampérages ( $I < 0.15 \, A$ ) il ne

se produit pas de dégagement gazeux à la cathode; tout l'hydrogène correspondant au courant est fixé chimiquement. A partir d'une certaine intensité critique, il se produit un dégagement d'hydrogène dont la vitesse  $(V_{H_*})$  croît linéairement avec l'intensité du courant; il s'ensuit que la vitesse de réaction  $(V_R)$ , qui est la différence entre l'hydrogène

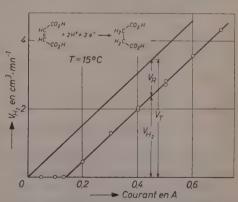


Fig. 2. Electrode Nickel électrolytique 40 cm<sup>2</sup> 75 cm<sup>3</sup> NaOH (0,6 N) 2 g. Acide Maléique

équivalent au courant  $(V_T)$  et la vitesse de dégagement de l'hydrogène, reste constante.

Ce comportement a pu être observé pour les cétones, en particulier, pour l'acétone, la méthyléthylcétone et la méthylisobutylcétone, ainsi que pour les acides non saturés, tels les acides maléiques, fumariques et itaconiques.

## Influence de la nature de l'électrode

On a pu constater que l'intensité critique de dégagement d'hydrogène, et partant la vitesse d'hydrogénation, dépendaient, toutes choses égales d'ailleurs, de la nature de l'électrode. Il s'est en effet révélédifficile de reproduire des électrodes d'activité identique par dépôt électrolytique de nickel. Par contre, lorsqu'on fixe sur une électrode donnée des quantités croissantes de nickel de Raney on obtient des résultats cohérents: la vitesse d'hydrogénation et l'intensité critique s'élèvent proportionnellement avec la quantité de nickel catalytique. C'est ce qu'indiquent les résultats présentés dans le tableau 1. Cependant, la vitesse d'hydrogénation varie encore, pour une même quantité de nickel de Raney, avec la forme, la dimension et la nature du support.

Tableau 1. Hydrogénation électro-catalytique de l'Acétone 75 cm³ d'une solution aqueuse d'Acétate de Potassium  $(0,1 \ a) \ 0,5 \ \mathrm{mol} \cdot l^{-1}$ ) Electrode de 40 cm²;  $T=15\ ^{\circ}\mathrm{C}$ 

Poids de Ni de Raney g	Const. de Vitesse  k  cm³ · mn⁻¹	$\frac{k}{g}$
0,133	3,8	28,6
0,163	4,5	27,8
0,167	4,85	29,0
0,214	5,0	24
0,379	10,75	28,4

## Influence de la concentration en réactif

A mesure que la concentration en réactif s'élève, on voit croître aussi l'ampérage critique de dégagement d'hydrogène. Ces faits sont illustrés, dans le cas de la butanone, par la figure 3.

Il résulte de ces données que la vitesse d'hydrogénation s'élève, à partir d'un ampérage suffisant, avec la concentration en réactif.

a figure 4 traduit la relation entre ces deux grandeurs pour diverses ubstances; elle présente une analogie manifeste avec la relation qui égit la vitesse des hydrogénations catalytiques

$$V_R = k \frac{b_r c_r}{b_r c_r + b_p c_p + b_s c_s}$$

ù b et c désignent respectivement les coefficients de partage et les concentrations du réactif (r), du produit (p) et des autres substances

milieu (s).

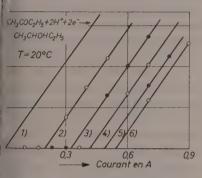
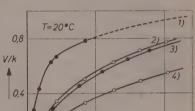


Fig. 3. (1) 0 cm³ Butanone 80 cm³ KOH (0,6 N); (2) 1 cm³ Butanone 80 cm³ KOH (0,6 N); (3) 2 cm³ Butanone 80 cm³ KOH (0,6 N); (4) 3 cm³ Butanone 80 cm³ KOH (0,6 N); (5) 4 cm³ Butanone 80 cm³ KOH (0,6 N); (6) 5 cm³ Butanone 80 cm³ KOH (0,6 N); (6) 5 cm³ Butanone 80 cm³ KOH (0,6 N)



éventuellement présentes dans le

Fig. 4. (1)  $CH_3COCH_3$  Ni de Raney; (2)  $CH_3COCH_3$  Electr. active; (3)  $CH_3COC_2H_5$  Electr. active; (4)  $CH_3COC_4H_9$  Electr. active

Les courbes de la figure 5, qui correspondent à la transformée linéaire de l'expression précédente:

$$\frac{1}{V_{\scriptscriptstyle R}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k} \sum \frac{b_i c_i}{b_r} \cdot \frac{1}{c_r} = \frac{1}{k} + \text{Cte.} \ \frac{1}{c_r}$$

montrent que les résultats expérimentaux s'accordent effectivement avec cette représentation.

La pente de ces droites est une fonction linéaire des concentrations des divers constituants du mélange, multipliées par leur coefficient d'adsorption relatif  $(b_i|b_r)$ :

$$\sum \frac{b_i c_i}{b_r} = \frac{b_r c_r}{b_r} + \frac{b_x c_x}{b_r} + \frac{b_s c_s}{b_r}.$$

En effectuant le nombre approprié d'expériences tout en modifiant de manière convenable la composition du mélange, il est don possible d'obtenir les données nécessaires pour déterminer le coefficien d'adsorption relatif des divers constituants. Les résultats présenté.

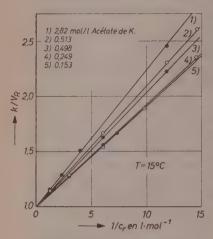


Fig. 5. (1) 0 mol. 1  $^{1}$  acétone; (2) 0,26; (3) 0,34; (4) 0,52; Soln. aqueuse KOHc + KOH

dans la figure 5 ont été obtenus avec un dépôt de nickel de Raney du même lot, et constituent par conséquent un ensemble cohérent.

A partir des données indiquées dans le tableau 2, on peut préciser d'abord les coefficients d'adsorption relatifs des constituants présents initialement: acétate de potassium, (a), acétone (r) et eau (s). A titre d'exemple, à partir des courbes extrêmes (1 et 5), on établit les deux équations suivantes

2,82 
$$b_a/b_r + 48 b_s/b_r = 0,123$$
  
0,153  $b_a/b_r + 55 b_s/b_r = 0,091$ .

On trouve pour le coefficient d'adsorption de l'acétate de potas-

Tableau 2. Coefficients d'adsorption relatifs des constituants du mélange

$c_{H_20}$	CROAC	CAlcool	Pente	$rac{b_{x}}{b_{cacetone}}$		
				$\mathrm{H_{2}O}$	KOAc	Alcool
55	0,249	1	0,093	0,00162		
55	0,498	1	0,11	0,00182		
55	0,153		0,091	0,00162	0,015	
55	0,513	i	0,103	0,00172		
48 2,82	2,82	1	0,123	0,00168	-	
		Isopropanol				Isopropanol
23,8	1,41	6,55	0,142	j		0,0125
15,9	0,94	8,72	0,142	0,0017	0,015	0,0116
36,7	0,33	4,37	0,120			0,0120
		Butanol tert.				Butanol tert.
27,8	0,249	5,32	0,106			0,0104
27,8	0,249	5,32	0,100	0,0017	0,015	0,0092

sium par rapport à celui de l'acétone la valeur 0.015 et pour le coefficient eau-acétone, 0.0017.

En ajoutant à ces mélanges de l'isopropanol (p), du triméthylcarbinol (t) ou éventuellement d'autres substances, on peut préciser de proche en proche leur coefficient d'adsorption relatif. L'ensemble des données et des résultats sont groupés dans le tableau 2.

#### Variation de la surtension

Il était évidemment indiqué d'étudier aussi comment varie la surtension à la cathode sous l'effet des divers facteurs étudiés jusqu'iei.

Les résultats sont présentés dans le graphique 6. La courbe 1, qui se rapporte à l'électrolyse sans adjonction de réactif, présente, dans le domaine de courant couvert par ce graphique, une pente de 0.04 Volt; qui s'élève cependant à 0,116 pour des ampérages plus élevés. La présence d'acétone, ou de toute autre substance qui fixe l'hydrogène par voie électrocatalytique, modifie profondément cette courbe. Dans l'ensemble la surtension se trouve réduite, mais on constate que dans sa partie inférieure la courbe obtenue se décompose en deux segments. Le segment relatif aux faibles ampérages, qui présente une pente de

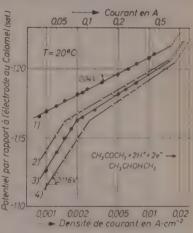


Fig. 6. Solution aqueuse KOAc - KOH (1) 0 mol.1<sup>-1</sup> acétone; (2) 0.26; (3) 0.34; (4) 0,52

0,116, se rapporte au domaine où la réaction se produit sans dégagement d'hydrogène, tandis que le segment supérieur correspond aux conditions où la réaction se produit à vitesse constante avec dégagement d'hydrogène. Aux ampérages plus élevés encore, toutes les courbes tendent vers une pente de 0,116.

## Les Réactions Électrochimiques

Les réactions électrochimiques pures sont celles qui se produisent sur des électrodes catalytiquement inactives. Sur de telles électrodes, l'acétone et tous les corps étudiés dans le chapitre précédent ne subissent pas d'hydrogénation notable; il faut, pour les réduire, s'adresser à des cathodes présentant une surtension plus élevée: des électrodes de plomb ou de mercure, par exemple.

Le benzaldéhyde peut subir les deux types de réaction, mais dans l'hydrogénation électrochimique il fournit, nous le verrons, un glycol, tandis que dans la transformation électrocatalytique il donne naissance à l'alcool benzylique. Parmi les autres substances qui subissent l'hydrogénation électrochimique sur le nickel inactif nous avons étudié aussi l'acétophénone et la benzophénone. Comme ces substances ne sont que difficile ment solubles et qu'elles ne s'hydrogènent que lentement, c'est par l'exemple du benzaldéhyde que nous illustrerons cette section. Signalons que les expériences furent effectuées en solution acide,

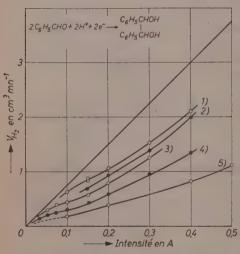


Fig. 7. Solution:  $C_2H_5OH$ ,  $17^{\circ}_{o}$   $H_2OH_2SO_4(N)$ ; (1) 00396 mol  $1^{-1}$ ; (2) 00792 (3) 0130; (4) 0618; (5) 1650

afin d'éviter l'intervention de la réaction de Cannizzaro.

Les transformations électrochimiques présentent sur chacun des points étudiés un comportement fondamentalement différent de celui des réactions électrocatalytiques.

## Influence de l'intensité du courant

La vitesse d'hydrogénation du benzaldéhyde est une fonction complexe de l'intensité du courant (Fig. 7). L'hydrogène se dégage dès les faibles ampérages; à mesure que l'intensité du courant s'élève, la vitesse de réaction augmente également.

## Influence de la dimension et de la nature de l'électrode

Les résultats présentés dans le tableau 3 font ressortir la relation qui existe entre la vitesse de réduction et la surface de l'électrode. Dans ces expériences, la cathode constituée initialement d'un fil de nickel de 60 cm de longueur et de 0,2 cm de diamètre, était progressivement raccourci d'une mesure à l'autre. On constate que dans un large

domaine, la vitesse de réaction est indépendante de l'étendue de la surface métallique.

Par contre, la vitesse de réduction dépend fortement de la nature de l'électrode; avec un fil de nickel qui a été oxydé légèrement par passage dans la flamme, la vitesse de réaction est presque réduite à zéro tandis que le dégagement d'hydrogène correspond à l'intensité du courant.

Tableau 3. Hydrogénation électrochimique du Benzaldéhyde 100 cm³ d'une solution (1,2 N)  $H_2SO_4$  dans  $CH_3OH$ ;  $c_r=0.05~\mathrm{mol}\cdot\mathrm{l}^{-1}$  Intensité du Courant : 0,500 A;  $V_T=3.90~\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mn}^{-1}$ ;  $T=20~\mathrm{C}$ 

Surface de l'électrode cm²	$V_{H*} = \mathrm{em^3 \cdot mn^{-1}}$	$\begin{array}{ c c c }\hline & V_R \\ \text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1} \\ \hline \end{array}$
38	2,1	1,8
25	2,10	1,80
12,6	2,09	1,81
5,0	2,08	1,82
3,15	2,08	1,82
2,7	2,15	1,75
1,07	2,54	1,36
0,7	. 2,80	1,10

## Influence de la concentration en réactif

Dans les réactions purement électrochimiques, l'influence de la concentration en réactif sur la vitesse de réaction, telle qu'elle apparaît dans la figure 7, ne peut plus s'exprimer par la relation qui régit les réactions catalytiques et électrocatalytiques.

## Variation de la surtension

Bien que les expériences n'aient pas été aussi nombreuses ni aussi variées que celles qui furent effectuées sur l'hydrogénation électrocatalytique de l'acétone, on a pu constater que dans ces essais l'adjonction de benzaldéhyde relevait uniformément la surtension.

## Le produit de la réaction

Dans les réactions catalytiques réalisées à basse température le produit de l'hydrogénation du benzaldéhyde est l'alcool benzylique. Dans les réactions électrocatalytiques, la consommation d'hydrogène, deux équivalents par mole, correspond également à la formation de l'alcool; on a d'ailleurs pu l'identifier par son point d'ébullition. (Fig. 8, courbe 1).

Par contre, la réaction électrochimique (courbes 2 et 3) ne consomme qu'un équivalent d'hydrogène par molécule de benzaldéhyde; même lorsqu'on opère dans des conditions telles que le dégagement d'hydrogène est abondant, on ne peut amener la consommation d'hydrogène au-dessus de cette valeur.

Ce résultat suggère que le produit de l'hydrogénation est cette fois l'hydrobenzoïne. Nous avons tenu à vérifier cette conclusion. Dans une cellule spéciale, on soumet à l'hydrogénation 5,25 g de benzaldéhyde dissous dans l'alcool acidifié à l'acide sulfurique. A la fin de réaction,

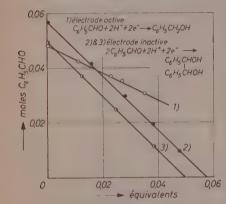


Fig. 8. Hydrogenation du Benzaldéhyde

que l'on reconnaît par absence de réaction de l'hydroxylamine sur une prise, on dilue à l'eau et on extrait le précipité à l'éther; on évapore et on recristallise dans le benzène. Le produit correspond, à une perte de 5 % près, au rendement théorique; on vérifie, par identification à l'acide periodique, que c'est en effect l'hydrobenzoïne attendue.

Ces faits, qui font apparaître deux types fondamentalement différents de réactions électrochimiques et qui permettent de rapprocher certaines d'entre elles des réactions

catalytiques, ont un intérêt manifeste pour l'interprétation fondamentale des phénomènes électrolytiques et, notamment, du problème tant débattu de la surtension. Les recherches sont poursuivies dans ce sens dans des travaux actuellement en cours.

Les auteurs tiennent à remercier le Fonds National de la Recherche Scientifique de Belgique pour le subside qu'il a accordé à cette recherche, ainsi qu'à l'I.R.S.I.A pour la bourse octroyée à l'un d'eux (X. de H.). Ils expériment également leur gratitude à la firme Gevaert-Photoproduits qui leur a accordé la disposition de divers appareils utilisés dans cette étude.

Laboratoire de Cinétique Chimique. Université de Louvain

## Die Bedeutung des Flade-Potentials für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen

Von

K. E. HEUSLER, K. G. WEIL<sup>1</sup> und K. F. Bonnoeffer †
Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. 1. 58)

#### Zusammenfassung

An Eisenelektroden wurden in verschiedenen alkalischen Lösungen stationäre Stromspannungskurven gemessen und die Abhängigkeit der in der Elektrode gespeicherten Elektrizitätsmengen vom Potential bestimmt. Die Ergebnisse der Experimente sprechen dafür, daß beim Flade-Potential die Oxydation der Deekschicht gerade abgeschlossen ist oder umgekehrt die Reduktion gerade beim Flade-Potential beginnt. Sie sind mit der Vorstellung vereinbar, daß das voll oxydierte Passivoxyd aus  $\gamma \cdot Fc_2O_3$  besteht, welches bei unedlen Potentialen, beginnend beim Flade-Potential, auf dem Wege über  $Fe_3O_4$  reduziert wird.

Mit der Passivität des Eisens befaßte sich in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten, die einerseits die Verhältnisse in sauren Lösungen<sup>2-13</sup>, andererseits die Verhältnisse in alkalischen Lösun-

- <sup>1</sup> Eduard-Zintl-Institut der TH Darmstadt.
- <sup>2</sup> H. Beinert und K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47 (1941) 441.
  - <sup>3</sup> U. F. Franck, Z. Naturforsch. 4a (1949) 378.
- <sup>4</sup> U. F. Franck und K. Weil, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik. Chem. 56 (1952) 814.
  - <sup>5</sup> K. F. Bonhoeffer und K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 196 (1950) 142.
- <sup>6</sup> K. F. Bonhoeffer und U. F. Franck, Z. Elektrochem, angew. physik. Chem. 55 (1951) 180.
  - <sup>7</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 274.
  - <sup>8</sup> K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 202 (1953) 1.
  - <sup>9</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik. Chem. 58 (1954) 230.
- $^{10}$  K. G. Weil and K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. Neue Folge  $4/(1955)\ 175.$ 
  - <sup>11</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem 59 (1955) 67.
  - <sup>12</sup> K. J. Vetter, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 165.
- <sup>13</sup> M. Prazak und V. Prazak, Chem. Listy 49 (1955) 1139 (tschech.); Coll. Czech. Chem. Communs. (Sbornik tschech. chim. rabot) 21 (1956) 73 (doutsch).

gen <sup>14–20</sup> behandelten. In sauren Lösungen bildet das Flade-Potential eine scharfe Grenze zwischen dem Aktiv- und dem Passivzustand des Eisens <sup>21</sup>. Für das Verhalten des Eisens bei der Passivierung und Aktivierung in alkalischen Lösungen spielt dagegen das Flade-Potential anscheinend keine derart entscheidende Rolle, so daß sich die Frage erhebt, ob das Flade-Potential für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen überhaupt eine Bedeutung besitzt. Eine Klärung dieser Frage ist wichtig für ein umfassendes Bild von der Passivität des Eisens, so daß in dieser Richtung Experimente unternommen wurden.

### Experimentelles 22

Das für die Versuche verwendete Eisen war Carbonyl-Reineisen der Firma Vakuumsehmelze AG. Hanau/Main. Es enthielt maximal 0,02% Verunreinigungen. Aus 1 mm dickem Blech wurden Elektroden mit einer Oberfläche von rund 10 cm² ausgeschnitten. Sie wurden an einen in Glas eingeschmolzenen Platindraht angeschweißt und mit Hilfe einer Induktionsheizung zur Entfernung der an der Luft entstandenen Oxydschicht in einem Strom sauerstofffreien, gereinigten Wasserstoffs und anschließend, um den gelösten Wasserstoff wieder zu entfernen, im Vakuum bei etwa 10<sup>-5</sup> torr geglüht. Als Elektrolytlösungen dienten bei den Experimenten 1. eine Puffermischung aus 0,1 m Natronlauge und 0,1 m Glykokoll, deren pH bei der Arbeitstemperatur von  $50^{\circ}$ C pH = 9,3 betrug, 2. eine Mischung gleicher Wasserstoffionenkonzentration aus 0,1 m Natronlauge und 0,2 m Natriumborat, 3, 0,1 m Natronlauge, 4, 10 m Natronlauge. Die Lösungen wurden, bevor sie in das die Eisenelektrode enthaltende Gefäß gefüllt wurden, in einem Strom reinen Stickstoffs, dessen Sauerstoffgehalt nicht größer als 10<sup>-4</sup>% war, am Rückflußkühler einige Stunden lang zum Sieden erhitzt, um sie von gelöstem Sauerstoff zu befreien. Sie befanden sich dabei in einem zweiten Gefäß, das durch Öffnen eines Hahnes mit dem ersten, die Eisenelektrode enthaltenden, verbunden werden konnte. Vor dem Einfüllen der Lösung in das erste Gefäß wurde der mit dem Eisen verschweißte Platindraht unter Luftabschluß in entgastes Paraffin eingeschmolzen. Das zweite Gefäß enthielt die Platin-Gegenelektrode, so daß bei anodischer Polarisation dieser Gegenelektrode entstehender Sauerstoff nicht unmittelbar an die Eisenelektrode gelangen konnte.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> B. N. Kabanow und D. I. Leikis, Acta physicochim. URSS 22 (1946) 769.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> B. N. Kabanow und D. I. Leikis, D. A. N. URSS 58 (1947) 1685.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> B. N. Kabanow und D. I. Leikis, Zurn. fiz. chimii 20 (1946) 995.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> B. Kabanow, R. Burstein und A. Frumkin, Discuss. Faraday Soc. 1 (1947) 259.

W. W. Lossew und B. N. Kabanow, Zurn. fiz. chimii 28 (1954) 824, 914.
 J. E. O. Mayne, J. W. Menter und M. J. Pryor, J. chem. Soc. [London]

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> J. E. O. MAYNE, J. W. MENTER und M. J. PRYOR, J. chem. Soc. [London 1950, 3229.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> J. E. O. MAYNE und J. W. MENTER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 99.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> F. Flade, Z. physik. Chem. 76 (1911) 513.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Einzelheiten bei K. HEUSLER, Diplomarbeit Göttingen 1955.

Die Potentiale wurden über eine Haber-Luggin-Kapillare gegen eine Quecksilberoxyd-Elektrode in 0,1 n Kalilauge gemessen. Ihr Potential betrug bezogen auf die Normalwasserstoff-Elektrode  $E_H=+180~\mathrm{mV}$ . Die Quecksilberoxyd-Elektrode hatte bei den Messungen Zimmertemperatur.

Das Eisen wurde entweder mit Hilfe eines zeitlich konstanten Stromes (galvanostatische Bedingungen) oder bei festgehaltenem Potential (potentiostatische Bedingungen) polarisiert. Zur Herstellung der konstanten Ströme diente eine Stromquelle mit hoher Spannung und ein großer Widerstand im äußeren Stromkreis. Zur Konstanthaltung des Potentials wurde der von K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer 10 angegebene Potentiostat verwendet, der bei den während der Messungen auftretenden kleinen Strömen gut brauchbar war.

## Das Ruhepotential des aktiven Eisens

An Eisen, das nach der angegebenen Methode von der an der Luft entstandenen Oxydschicht befreit war, wurden in den alkalischen Lösungen die in Tab.1 aufgeführten Potentiale gemessen. Alle hier und im folgenden angegebenen Potentiale beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode:

Tabelle 1

Glykokollpuffer Boratpuffer	pH = 9.3	$E_H=615 \mathrm{mV}$
0,1 m <i>NaOH</i>	pH = 12.3	$(E_H = -750 \mathrm{mV})$
10 m <i>NaOH</i>	pH pprox 14	$E_H=-920\mathrm{mV}$

Das für 10 m Natronlauge angeführte Potential stimmt mit dem von W. W. Lossew und B. N. Kabanow<sup>18</sup>, das für 0,1 m Natronlauge mit dem von J. E. O. Mayne, J. W. Menter und M. J. Pryor<sup>19</sup> gefundenen gut überein. Außer in 0,1 m Natronlauge liegen die Potentiale zwischen den Gleichgewichtspotentialen der Reaktionen

$$Fe + 2OH^- \longleftrightarrow Fe(OH)_2 + 2e$$
 und  $H_2 \longleftrightarrow 2H^+ + 2e$ .

Es handelt sich also um ein Mischpotential, bei dem das Eisen unter Wasserstoffentwicklung korrodiert <sup>23</sup>. In 0,1 m Natronlauge wird ein zu edles Potential gefunden. In dieser Lösung ist aber das Eisen bei anodischer Belastung extrem leicht polarisierbar, wie aus dem folgenden hervorgeht (siehe Abb. 1). Deshalb kann das Potential schon durch die geringsten Spuren von Oxydationsmitteln zu edleren Werten verschoben werden.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> O. GATTY und E. C. R. SPOONER, The Electrode Potential Behaviour o Corroding Metals in Aqueous Solutions, Oxford University Press 1938, p. 323ff

## Die stationären Stromspannungskurven

Die stationären Stromspannungskurven wurden am Eisen unter potentiostatischen Bedingungen gemessen. Sie sind in Abb.1 aufgetragen. Bei der Messung dieser Kurven wurde das Potential in Schritten von jeweils 100 mV geändert. Etwa 18 Stunden nach jeder Potentialänderung hatte sich der stationäre Strom im allgemeinen innerhalb der Meßgenauigkeit von  $3\cdot 10^{-9}~\text{A/cm}^2$  eingestellt. Punktiert gezeichnet sind in Abb. 1 diejenigen Teile der Stromspannungskurven, bei

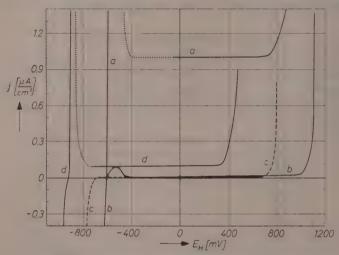


Abb. 1. Die stationären Stromspannungskurven des Eisens in a) Glykokollpuffer pH=9,3; b) Boratpuffer, pH=9,3; c) 0,1 n Natronlauge; d) 10 n Natronlauge jeweils bei 50°C

denen der Strom nach ein oder zwei Tagen noch nicht konstant war, so daß dort keine genauen Meßpunkte erhalten werden konnten.

Bei den Messungen der Stromspannungskurven in Boratpuffer (pH=9,3) und in 0,1 m Natronlauge wurde zum Vergleich jeweils gleichzeitig auch die Stromspannungskurve an einem Platinblech bestimmt, das neben der Eisenelektrode in den Elektrolyten tauchte. Daraus ließ sich erkennen, inwieweit die gemessenen, sehr kleinen Ströme für das Eisen charakteristisch sind. Abb. 2 zeigt das Ergebnis einer Messung im Boratpuffer. Oberhalb des Potentials  $E_H=+100\,\mathrm{mV}$  bis zur beginnenden Sauerstoffentwicklung bestanden keine meßbaren Unterschiede zwischen stationären (anodischen) Strömen an Eisen und

Platin. Bei unedleren Potentialen bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung floß am Eisen ein anodischer, am Platin aber ein kathodischer Strom. Der anodische Strom am Eisen ist als Korrosionsstrom zu deuten und kann nicht von zufällig vorhandenen Reduktionsmitteln herrühren. Der kathodische Strom am Platin dient zur Reduktion eines Oxydationsmittels. Am wahrscheinlichsten handelt es sich um Sauerstoff. Mit dieser Annahme ist die oben angegebene obere Grenze für den Sauerstoffgehalt des benutzten Stickstoffes berechnet worden.

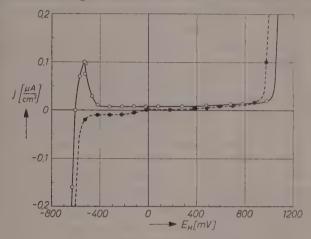


Abb. 2. Die stationäre Stromspannungskurve des Eisens (Kreise) im Vergleich zu der stationären Stromspannungskurve des Platins (Punkte) in Boratpuffer, pH=9.3, bei  $50\,^{\circ}\mathrm{C}$ 

Allen Stromspannungskurven (mit Ausnahme der in 0,1 m Natronlauge gemessenen) ist ein etwa 0,2 V breites Gebiet oberhalb des Ruhepotentials mit verhältnismäßig großer anodischer Stromdichte gemeinsam. Daran schließt sich ein rund 1,2 V breites Gebiet mit kleiner, potentialunabhängiger Stromdichte an. Die Größe der Ströme ist außer vom pH auch von den Anionen in der Lösung abhängig, wie der Vergleich zwischen Borat- und Glykokollpuffer zeigt. Im Prinzip ähnelt dieser Verlauf dem für die anodische Stromspannungskurve in sauren Lösungen bekannten 24, 25. Dort führt dicht oberhalb des Ruhe-

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> J. H. Bartlett und Lee Stephenson, J. electrochem. Soc. 99 (1952) 504.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> U. F. Franck, Habilitationsschrift Göttingen 1954; CITCE, 4<sup>me</sup> Réunion London 1952.

potentials der anodische Strom zur Auflösung zweiwertigen Eisens, bis das Eisen beim Flade-Potential passiv wird. Analog bildet sich be unedlen Potentialen in alkalischen Lösungen bekanntlich <sup>26, 27</sup> Fe(OH), oder lösliches Ferrat(II), jedoch setzt offenbar schon weit unterhall des Flade-Potentials ein neuer Prozeß ein, der eine Verminderung der Eisenkorrosion zur Folge hat.

Das Flade-Potential  $E_{Fl}$  läßt sich aus seiner von U. F. Franck in sauren Lösungen (bei 20°C) bestimmten pH-Abhängigkeit für die verwendeten alkalischen Lösungen berechnen:

$$E_{FI} = 0.580 - 0.058 \cdot pH. \tag{1}$$

Es liegt dort bei Potentialen zwischen  $E_H=0$  und  $E_H=-300$  mV. In diesem Potentialbereich bemerkt man in den stationären Stromspannungskurven der Abb. 1 keine charakteristischen Änderungen der Stromdichte wie in sauren Lösungen.

Der zeitliche Verlauf der Stromdichte, der nach Änderung des Potentials zur Einstellung eines neuen stationären Zustandes führt, zeigt aber, daß das Potentialgebiet, für das eine kleine, potentialmabhängige Stromdichte charakteristisch ist, sich in zwei Teilgebiete unterteilen läßt. Ändert man das Potential um jeweils gleiche Schritte (gewählt wurden 100 mV), so klingt der Strom bei edlen Potentialen wesentlich schneller auf den stationären Wert ab als bei unedlen. Die Elektrizitätsmenge Q

$$Q = \int_{0}^{\infty} [j(t) - j_{\text{stat.}}] dt$$
 (2)

wird dabei in der Elektrode gespeichert, dient also im vorliegenden Falle, abgesehen von der zur Umladung der Doppelschicht verbrauchten Ladung, entweder zum Auf- und Abbau oder zur Oxydation oder Reduktion einer Deckschicht. Eine einigermaßen genaue Ermittlung von Q durch graphische Integration des Stromverlaufes ist nicht möglich, da der Strom sich nur äußerst langsam seinem stationären Endwert nähert  $^{10}$ .

Solange der Strom noch groß gegen den stationären Wert ist, nimmt er hyperbolisch mit der Zeit ab, später läßt sich der Stromverlauf besser als eine Exponentialfunktion der Zeit darstellen. Die

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> F. Förster und V. Herold, Z. Elektrochem, angew. physik. Chem. 16 (1910) 461. Dort auch weitere Literatur.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> G. Grube und H. Gmelin, Z. Elektrochem. angew. physik Chem. 26 (1920) 459.

nyperbolische Konstante, d. h. die Steigung der Geraden, die sieh argibt, wenn man j(t) gegen I/t aufträgt, wurde als Maß für die gespeicherten Elektrizitätsmengen benutzt. Abb. 3 zeigt sie als Funktion

les Potentials nach einer Messung in Boratpuffer (pH=9,3). Man ersennt, welche Bedeutung das Flade-Potential in alkalischen Lösungen besitzt. Oberhalb des Flade-Potentials werden keine nennenswerten Elektrizitätsmengen in der Deckschicht gespeichert. Die von unedlen Potentialen her gemessene Kurve (ausgezogen) stimmt mit der von edlen Potentialen her gemessenen (gestrichelt) ungefähr überein. Ähnliche Ergebnisse erhält man aus Messungen in anderen alkalischen Lösungen.

## Passivierung und Aktivierung mit konstantem Gleichstrom

Polarisiert man aktives Eisen in alkalischen Lösungen mit einem konstanten anodischen Gleichstrom, der größer sein muß als das Maxi-

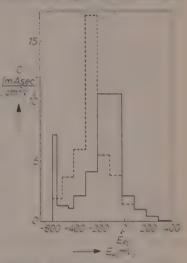


Abb. 3. Die Potentialabhängigkeit der in der Elektrode gespeicherten Elektrizitätsmengen nach potentiostatischen Messungen in Boratpuffer, pH = 9.3, bei 50°C

mum der Stromdichte in der stationären Stromspannungskurve (Abb. 1) dicht über dem Ruhepotential, so erhält man einen Potentialverlauf, wie er nach einer Messung in Glykokollpuffer (pH = 9.3) in Abb. 4

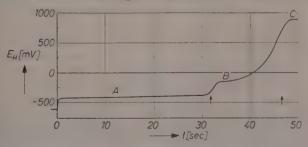


Abb. 4. Potentialverlauf bei der Passivierung des Eisens in Glykokollpuffer, pH=9.3, bei 50°C. Stromdichte  $0.75~\mathrm{mA/cm^3}$ 

angegeben ist. Der Potentialverlauf in Abb. 4 unterscheidet sich insofern wesentlich von dem zum Vergleich in Abb. 5 dargestellten Potentialverlauf bei der Passivierung in sauren Lösungen<sup>3</sup>, als in

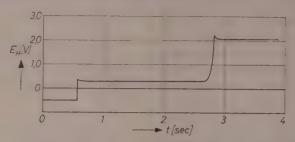


Abb. 5. Potentialverlauf bei der Passivierung des Eisens in 1n-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur

alkalischen Lösungen bei unedlen Potentialen zwei Potentialstufen A und B zu unterscheiden sind, bevor sich Sauerstoff abscheidet, (Stufe C), während in sauren Lösungen das Potential unmittelbar bis zu Potentialen ansteigt, bei denen Sauerstoff entwickelt werden kann.

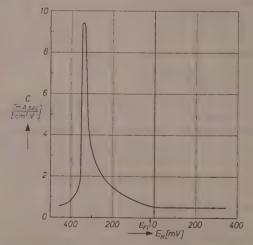


Abb. 6. Die Potentialabhängigkeit der in der Elektrode gespeicherten Elektrizitätsmengen nach galvanostatischen Messungen in Glykokollpuffer. Die Kurve entsteht durch Differentiation des in Abb. 4 durch zwei Pfeilspitzen bezeichneten Kurvenabschnittes. Die Potentiale wurden auf verschwindenden Außenstrom extrapoliert

Polarisiert man das Eisen in alkalischen Lösungen nach beendeter Passivierung kathodisch, so tritt eine der Potentialstufe B entsprehende Stufe auf, bevor Wasserstoff abgeschieden wird.

Trägt man die zur Änderung des Potentials um  $\Delta E$  gespeicherte Elektrizitätsmenge  $j \cdot \Delta t$ , also die Größe  $j \cdot \Delta t/\Delta E$  als Funktion des Potentials  $E_H$  auf, dann erhält man Kurven, die qualitativ den in Abb. 3 dargestellten, aus potentiostatischen Messungen gewonnenen rleichen. Abb. 6 zeigt das Ergebnis der Differentiation der in Abb. 4 gezeigten Kurve. Die Polarisationsanteile des Potentials sind durch Extrapolation auf verschwindenden Außenstrom ausgeschaltet worden. Im Unterschied zu der unter potentiostatischen Bedingungen gemessenen Kurve (Abb. 3) wird bei der Messung unter galvanostatischen Bedingungen auch die zur Aufladung echter Elektrodenkapazitäten nötige Ladung miterfaßt. Bedenkt man dies, so ergibt sich wiederum, daß der Oxydationsprozeß bei anodischer Polarisation beim Flade-Potential abgeschlossen ist. Umgekehrt beginnt die Reduktion bei kathodischer Polarisation gerade dort.

## Aktivierung mit Stromimpulsen

Man kann das Eisen in sauerstofffreien alkalischen Lösungen passiv halten, wenn man es mit einem kleinen Strom polarisiert, dessen Größe der Abb. 1 zu entnehmen ist. Schaltet man diesen Strom ab, so sinkt das Potential schnell in die Nähe des Flade-Potentials. Unterhalb des Flade-Potentials verlangsamt sich der Potentialabfall in zunehmendem Maße, ähnlich wie in neutralen Lösungen <sup>10</sup>. In alkalischen Lösungen wird auch innerhalb vieler Tage das Ruhepotential des aktiven Eisens nicht erreicht.

Schickt man kathodische Stromimpulse durch die Elektrode, und beobachtet man einige Minuten nach dem Abschalten des Stromes das Potential, so läßt sich das Potential schrittweise erniedrigen, bis schließlich das Ruhepotential des aktiven Eisens erreicht ist. Abb. 7 (S. 158) zeigt den auf diese Weise gewonnenen Potentialverlauf in Abhängigkeit von der durch die Elektrode geschickten Elektrizitätsmenge. Nur unterhalb des Flade-Potentials sind in Übereinstimmung mit den oben geschilderten Versuchen nennenswerte Elektrizitätsmengen zur Potentialerniedrigung erforderlich. Falls die Korrosion des Eisens bei Potentialen dicht oberhalb des Ruhepotentials wie in Glykokollpuffer (pH=9,3) genügend groß ist, stellt sich das Ruhepotential schnell (d. h. innerhalb einiger Minuten) ohne weitere Zufuhr von Strom ein,

sobald eine genügend große reduzierende Elektrizitätsmenge durch die Elektrode geflossen ist. Die Aktivierung des Eisens gelingt um so leichter, je kürzere Zeit es vor Beginn der Aktivierung bei edlen. Potentialen oberhalb des Flade-Potentials gehalten wurde.

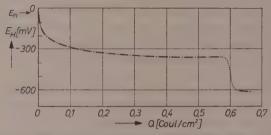


Abb. 7. Die Aktivierung von Eisen, das im Glykokollpuffer bis zur Einstellung des stationären Zustandes passiv gehalten wurde, mit Hilfe von Stromimpulsen. Die Potentiale sind jeweils rund 10 Minuten nach jedem Stromimpuls abgelesen

#### Diskussion

Aus Untersuchungen der Passivität des Eisens in sauren Lösungen<sup>2-13</sup> wird geschlossen, daß die das Eisen lückenlos bedeckende elektronenleitende Passivoxydschicht eine potentialunabhängige Zusammensetzung hat. Denn nach Abschalten des Stromes sinkt das Potential des passiven Eisens unabhängig vom Ausgangspotential stets auf das gleiche, nur vom pH abhängige Flade-Potential. Das Flade-Potential wird als Bildungspotential des Passivoxyds betrachtet. Das Passivoxyd löst sich langsam in der Säure. Sobald das Eisen nicht mehr lückenlos von der Passivschicht bedeckt ist, sinkt das Potential in kurzer Zeit auf das Ruhepotential des aktiven Eisens. In alkalischen Lösungen kann man dagegen am Eisen Potentiale zwischen dem FLADE-Potential und dem Ruhepotential des aktiven Eisens messen, die über Stunden oder Tage stabil sind. Durch oxydierende oder reduzierende Ströme lassen sich diese Potentiale stark beeinflussen. Eine Erklärung dieses Verhaltens muß man in der Annahme suchen. daß die Zusammensetzung der mehr oder weniger reduzierten Oxydschicht für diese Potentiale verantwortlich ist, wie wir dies schon aus dem Verhalten des Eisens in neutralen Lösungen schlossen<sup>10</sup>. Die Reduktion des Passivoxydes führt nicht primär zu metallischem Eisen, sondern zu einem niederen Eisenoxyd. Bei Potentialen unterhalb des FLADE-Potentials gespeicherte Elektrizitätsmengen werden daher im

resentlichen zur Oxydation oder Reduktion der Deckschichtsubstanz ienen. Dadurch ändert sich die Zusammensetzung der Deckschicht, nfolgedessen auch das Potential der Eisenelektrode. Die oxydierte und lie reduzierte Form der Deckschicht stellen ein Redoxsystem dar, in tem das Potential nur vom Konzentrationsverhältnis der beiden 'ormen abhängt. Die zur Potentialänderung nötige Elektrizitätsmenge rreicht daher einen maximalen Wert, wenn das Konzentrationsverältnis gleich eins ist. Auf diese Weise läßt sich die in den Abb. 3 und 6 argestellte Abhängigkeit der in der Schicht gespeicherten Elektriitätsmenge vom Potential erklären.

Auf der Potentialstufe A (Abb. 4) führt die anodische Polarisation runächst zur Bildung zweiwertigen Eisens 14-18, 26, 27, welches in alkaischen Lösungen als Oxyd oder Hydroxyd die Elektrode in zunehnendem Maße bedeckt, bis es schließlich zur weiteren Oxydation der Deckschicht kommt. Dabei entsteht dreiwertiges Eisen, wie die itierten Untersuchungen (vor allem 26 und 18) übereinstimmend ergeben laben. Beim Flade-Potential ist die Oxydation der Deckschicht abgechlossen. Im Gebiet oberhalb dieses Potentials besitzt die Deckschicht ine unveränderliche Zusammensetzung, wobei eine höhere Oxydationsstufe als die des dreiwertigen Eisens nicht zu erwarten ist. Eisenionen höherer Wertigkeit, die an sich in stark alkalischen Lösungen beständig sind, können beim Flade-Potential nicht auftreten, da sie sich erst bei Potentialen bilden, bei denen gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird.

Das Flade-Potential

$$E_{Fl} = 0.580 - 0.058 \cdot pH \text{ (V)}$$

rennt bei allen pH-Werten den Potentialbereich des voll oxydierten Passivoxydes von dem Bereich des mehr oder weniger reduzierten Oxydes. Daher muß es sich immer um das gleiche Passivoxyd handeln 28 und die Reduktion muß immer zu dem gleichen Produkt führen. Das unterschiedliche Verhalten des passiven Eisens in sauren und in ulkalischen Lösungen kann nur daher rühren, daß die Auflösungsgeschwindigkeit der Oxydschicht in sauren Lösungen schon bei beginnender Reduktion rasch zunimmt, in alkalischen Lösungen eine selche Zunahme der Auflösungsgeschwindigkeit aber erst bei starker Reduktion einsetzt.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 594.

Da die Reduktion des Passivoxydes primär zu einem niederen Oxyd führt, liegt der Gedanke nahe, das Flade-Potential als das Gleichgewichtspotential zweier normaler Eisenoxyde anzusehen 13, 29, 30, 30 Thermodynamische Berechnungen von H. Göhr und E. Lange 21 ergaben, daß das Gleichgewichtspotential zwischen  $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$  dem Flade-Potential sehr nahe kommt. Eine vollständige Übereinstimmung wäre vorhanden, wenn die Bildungsenergie des  $Fe_2O_3$  4 kcal/mol geringer wäre als die in die Rechnung eingesetzte des  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ . Eine entsprechende Bildungsenergie könnte das  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  besitzen, für die bisher keine Meßwerte vorliegen. Nach H. Göhr und E. Lange besteht das Passivoxyd aus einer an das Eisen grenzenden  $Fe_3O_4$ -Phase und einer an den Elektrolyten grenzenden  $Fe_2O_3$ -Phase.

Nimmt man an, es handele sich bei der vollständig oxydierten Form des Passivoxydes um  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , so kann man verstehen, warum die zur Oxydation oder Reduktion verbrauchte Elektrizitätsmenge nicht in unmittelbarer Nähe des Flade-Potentials gespeichert wird. Zwischen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$  besteht nämlich wegen der gleichen Gitterstruktur (Spinellstruktur) vollständige Mischbarkeit  $^{31}$  und daher können sich Redoxpotentiale in einer Weise ausbilden, die mit der oben besprochenen Deutung der Abb. 3, 4, 6,7 vereinbar ist. Der Befund von G. Hägg  $^{31}$ , daß die Oxydation von  $Fe_3O_4$  unterhalb 570 °C zu  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  führt, spricht gleichfalls für die Annahme, daß die voll oxydierte Passivschicht aus  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  besteht.

In Übereinstimmung damit konnte bei elektronenoptischen Untersuchungen von Deckschichten auf passivem Eisen stets die Spinellstruktur des  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  oder  $Fe_3O_4$  nachgewiesen werden  $^{32-35}$ ,  $^{20}$ .

Weiterhin geht aus Untersuchungen von M. Pražák und V.Pražák<sup>13</sup> sowie von A. M. Suchotin<sup>36</sup> an Magnetitelektroden hervor, daß das Flade-Potential hier eine ähnliche Bedeutung wie beim passiven Eisen besitzt. Bei fehlendem Außenstrom stellt sich in sauren Lösungen

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> H. Göhr und E. Lange, Naturwissenschaften 43 (1956) 157.

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> G. H. CARTLEDGE, J. physic. Chem. **60** (1956) 1571.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> G. Hägg, Z. physik, Chem., Abt. B 29 (1935) 95.

<sup>32</sup> J. E. O. MAYNE und M. J. PRYOR, J. chem. Soc. [London] 1949, 1831.

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> M. J. PRYOR und M. COHEN, J. electrochem. Soc. **100** (1953) 203.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup> J. E. O. MAYNE und J. W. MENTER, J. chem. Soc. [London] 1954, 103.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> M. COHEN, A. F. BECK, Vorträge auf dem Internationalen Kolloquium über die Passivität der Metalle, Darmstadt 1957, S. 79.

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> A. M. Suchotin, Vortrag auf der 4. Konferenz über Elektrochemie, Moskau, Oktober 1956.

ungefähr das Flade-Potential ein. Oberhalb des Flade-Potentials korrodiert Magnetit sehr langsam. Bei unedleren Potentialen steigt die Korrosion des Magnetits steil an. Oberhalb des Flade-Potentials muß auch hier aus thermodynamischen Gründen  $Fe_2O_3$  an den Elektrolyten grenzen. Unterhalb des Flade-Potentials verursacht die zunehmende Reduktion dieser äußeren Schicht eine immer größere Auflösungsgeschwindigkeit. Auch diese Untersuchungen sprechen also für postulierte Zusammensetzung der Passivschicht.

Die oben entwickelte Vorstellung beschreibt allerdings nur den für das Flade-Potential verantwortlichen Teilprozeß der Bildung des Passivoxydes aus  $Fe_3O_4$  und den umgekehrten Vorgang. Sie gestattet keine Aussage darüber, wie das  $Fe_3O_4$  aus dem ursprünglichen vorhandenen Eisen [z. B. auf dem Wege über FeO oder  $Fe(OH)_2$ ] entsteht. Ein der Oxydation von  $Fe_3O_4$  analoger Verlauf der Reaktion wird nicht möglich sein, da keine genügende Mischbarkeit zwischen FeO [oder  $Fe(OH)_2$ ] und  $Fe_3O_4$  besteht. Da auch FeO und  $Fe_2O_3$  nicht vollständig miteinander mischbar sind, ist es jedenfalls ausgeschlossen, daß der Prozeß innerhalb einer Phase vom zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen führt. Man wird annehmen können, daß diese mit der Umwandlung fester Phasen verknüpften Prozesse stark irreversibel sind und daher keinen Einfluß auf das Flade-Potential haben.

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

## Mechanismus der Wasserstoffelektrodenreaktion

Von

#### JURO HORIUTI

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 2. 1. 58)

#### Zusammenfassung

Drei bisher vorgeschlagene Mechanismen der Wasserstoffelektrodenreaktion, d. h. der katalytische, der elektrochemische Mechanismus und der Entladungsmechanismus werden historisch geschildert, deren geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktion jeweils die Rekombination der adsorbierten Wasserstoffatome, die Neutralisierung des adsorbierten Wasserstoffmolekülions oder die Entladung des Protons zum adsorbierten Wasserstoffatom sind. Zehn Gründe sind zusammengestellt, die einerseits den Entladungsmechanismus als ungültig ausschalten und andererseits den katalytischen bzw. den elektrochemischen Mechanismus als gültig beweisen.

### **Einleitung**

Der Parallelismus zwischen der Wasserstoffatomrekombinationskatalyse und der Wasserstoffüberspannung, der von Bonhoeffer¹ entdeckt wurde, brachte einen direkten Beweis für den katalytischen Mechanismus, dessen geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktion (verkürzt zu g. E. im folgenden) die Rekombination:

$$2 H(a) \rightarrow H_2$$
 (1. R)

der durch Entladung:

$$H^+ + \varepsilon \rightarrow H(a)$$
  $\varepsilon$ : Metallelektron (1.  $\varepsilon$ )

der Protonen entstehenden adsorbierten Wasserstoffatome H(a) ist. Trotzdem ist der Mechanismus lange nicht als gültig anerkannt worden, besonders aus dem Grund, weil er mittels der klassischen Kinetik das Tafelsche empirische Gesetz<sup>2</sup>:

$$\ln i = -\alpha F \eta / RT + \text{konst.}, \quad \alpha \approx 0.5$$
 (2)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. 113 (1924) 199.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> J. Tafel, Z. physik. Chem. 50 (1905) 641.

nicht quantitativ zu erklären vermag<sup>3</sup>, ohne aber eine angemessene Rücksicht auf die Gültigkeit der letzten Kinetik zu nehmen, worin i der kathodische Strom, —  $\eta$  die Wasserstoffüberspannung, F Faraday und  $\alpha$  eine Konstante, ca. 0,5, sind.

Erdey-Gruz und Volmer<sup>4</sup> haben den katalytischen Mechanismus weiter aus dem Grund abgelehnt, weil sich damit bei Anwendung des klassischen Massenwirkungsgesetzes die beobachtete lineare Beziehung<sup>4,5</sup> zwischen dem zeitlich rasch veränderten  $\eta$  und der dementsprechend durchflossenen Elektrizitätsmenge nicht erklären ließ, und demzufolge angenommen, daß die g. E. der Wasserstoffelektrodenreaktion:

$$2H^+ + 2\varepsilon = H_2 \tag{3}$$

die  $(1, \varepsilon)$  sei. Wichtig ist es, daß sie 4 auf Grund der angenommenen g. E., i. e.  $(1, \varepsilon)$  die beobachtete  $\alpha \approx 0.5$  plausibel erklären konnten und daß dieses Vorgehen seitdem von Frumkin und quantenmechanisch von Gurney, Horiuti und Polanyi weiter entwickelt worden ist Wir wollen im folgenden den Mechanismus, dessen g. E. die Reaktion  $(1, \varepsilon)$  ist und an die sich entweder (1, R) oder, wie Erdey-Gruz und Volmer amahmen, die Neutralisierung des adsorbierten Wasserstoffmolekülion  $H_2^+(a)$ :

$$H_2^+(a) + \varepsilon \to H_2$$
 (4)

anschließt, als den Entladungsmechanismus bezeichnen.

HORIUTI und OKAMOTO <sup>10</sup> fanden, daß die elektrolytischen Trennungsfaktoren für eine Reihe von Metallelektroden, bei konstanter 0,35 V Überspannung und Zimmertemperatur, der Größe nach sich deutlich in zwei Gruppen scheiden lassen; Ni-, Au-, Aq-, Cu- und

 $<sup>^3</sup>$  Der katalytische Mechanismus führt mittels klassischer Kinetik zu dem Wert 2 der  $\alpha^2.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> T. Erdey-Gruz und M. Volmer, Z. physik. Chem., Abt. A 150 (1930) 203.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> F. P. BOWDEN und E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **120** (1928) 59, 80.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> A. Frumkin, Z. physik. Chem., Abt. A 164 (1933) 121.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 134 (1931) 137.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> J. Horitti und M. Polanyi, Acta physicochim. URSS 2 (1935) 505.

 <sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Vgl. auch J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 157 (1936)
 423, J. O'M. Bockris und R. Parsons, Trans. Faraday Soc. 47 (1951) 914;
 P. Rüetschi und P. Delahay, J. chem. Physics 23 (1955) 195.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> J. HORIUTI und G. ОКАМОТО, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokio 28 (1936) 321.

Pt-Elektroden in N  $H_2SO_4$  und Pb-Elektrode in N KOH wiesen gleichermaßen einen Trennungsfaktor von 6 bis 7 auf, während an Hg-, Sn- und Pb-Elektroden in N  $H_2SO_4$  fast übereinstimmend 3 gefunden wurde  $^{10}$ . Sorgfältige Beobachtungen von Walton und Wolfenden, die sich von Zimmertemperatur bis nahe  $100\,^{\circ}$ C erstreckten, haben dieses Ergebnis, daß es zwei solche Gruppen gibt, weiter bestätigt  $^{11}$ .

Die obigen wie auch andere experimentelle Resultate führten Horiuti und Okamoto <sup>10</sup> zu der Schlußfolgerung, daß bei den Wasserstoffelektroden der ersten Gruppe, die die Wasserstoffatomrekombination aktiv katalysieren, gemäß dem früheren Befund Bonhoeffers der katalytische Mechanismus zutrifft, während die Wasserstoffelektrodenreaktion in der zweiten Gruppe nach dem elektrochemischen Mechanismus vor sich geht, dessen g. E. die Neutralisierung (4) des aus zwei Protonen und einem Elektron entstandenen Wasserstoffmolekülions ist <sup>12</sup>. Diese Zuordnung begleitet unvermeidlich das Aufheben der klassischen Kinetik bzw. solches Massenwirkungsgesetzes auf der Elektrodenoberfläche, die aber fast unkritisiert die bisherigen Entwicklungen beherrscht haben, sowie das des Entladungsmechanismus, der anziehend genug ausgesehen hat.

Die beobachtete echte Bruchzahl  $\alpha$  und der Trennungsfaktor sind für den katalytischen sowie den elektrochemischen Mechanismus in

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> H. F. Walton und J. H. Wolfenden, Nature 138 (1936) 468; Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 436.

 $<sup>^{-12}</sup>$  In der vorläufigen Mitteilung $^{10}$  wurde die g. E. wie  $H(a) + H^+ + \varepsilon \to H_2$ formuliert, wobei H(a) und  $H^+$  sich linear auf der Verbindungslinie der betreffenden Metallatome und Brönstedschen Base, z. B. H<sub>2</sub>O anzureihen vorgestellt wurden. Eine spätere eingehende Untersuchung<sup>15</sup> hat aber gezeigt, daß die Austauschenergie zwischen H(a) und  $H^+$ , die soviel wie die (2,7 eV.) des Wasserstoffmolekülions im Vakuum beträgt, die betreffenden zwei Protonen vorherrschend symmetrisch um die letzte Verbindungslinie zu stellen versucht. Da der sich so stellende Anfangszustand passend mit dem Wort "adsorbiertes Wasserstoffmolekülion" aufgefaßt werden kann, so ist die g. E. seitdem wie (4) formuliert. H. Gerischer [Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 137], wendet gegen diese neue Formulierung u. a. ein, daß die so formulierte g. E. mit der Desorption von  $H_2$  gleichbedeutend wäre. Das kann aber nicht der Fall sein, da die Gleichgewichtskonfigurationen von  $H_2$  und  $H_2^+(a) \dashv \varepsilon$  energetisch voneinander so scharf getrennt sind, daß der Übergang dazwischen eine gewisse Aktivierungsenergie bedarf 15. Dieser Umstand rührt hauptsächlich davon her, daß die Gleichgewichtskonfigurationen von  $H_2$  und  $H_2^+(a) + \varepsilon$  auf der Elektrode, an den betreffenden Protonenabständen, die den im Vakuum, i. e. 0,74 Å und 1,06 Å beziehungsweise fast gleich sind<sup>15</sup>, voneinander bedeutend verschieden sind. Vgl. Abb. 1.

pezug auf die Nickel- $^{13,14}$  und die Quecksilber-Elektrode  $^{15}$  mittels einer rerallgemeinerten Theorie der Reaktion  $^{16,17}$ , die der Abweichung von der klassischen Kinetik bzw. vom solchen Massenwirkungsgesetz Rechnung trägt, bzw. mit Erfolg abgeleitet worden. Der elektrochenische Mechanismus ist sogar von Horiuti und Ikusima an der Platinelektrode bei  $\eta > -0.1$  V als zutreffend bewiesen worden. Aus

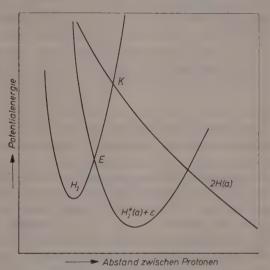


Abb. 1. Potentialkurven verschiedener Zustände auf der Elektrode

den oberen Ergebnissen sollte man schließen, daß an der Nickelbzw. Quecksilber-Elektrode ausschließlich der katalytische bzw. elektrochemische Mechanismus vorliegt, während die Platin-bzw. Blei-Elektrode mit einer  $\eta$ -bzw. pH-Erniedrigung vom elektrochemischen zum katalytischen Mechanismus übergeht, da die Platinelektrode, wie oben erwähnt, bei  $\eta=-0.35$  V den für den katalytischen Mechanismus

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> G. OKAMOTO, J. HORIUTI und K. HIROTA, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokio 29 (1936) 223.

 $<sup>^{14}</sup>$  J. Horruti, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 4 (1956) 55.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> J. Horiuti, T. Keii und K. Hirota, ibid. 2 (1951) 1.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> J. HORIUTI, Bull. chem. Soc. Japan 13 (1938) 216; K. HIROTA und J. HORIUTI, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokio 34 (1938) 1174.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> J. HORIUTI, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 1 (1948) 8.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> J. Horiuti und M. Ikusima, Proc. Imp. Acad. [Tokio] 15 (1939) 39.

charakteristischen Trennungsfaktor 7 aufweist, während der Trennfaktor des Bleis durch die pH-Erniedrigung von 7 nach 3 übergeht.

Dieser Artikel befaßt sich mit der zusammenfassenden Darstellung der weiteren Beweise für die beiden Mechanismen und für den Ausschluß des Entladungsmechanismus, wie sie unten in einzelnen Abschnitten dargelegt wird.

## I. Sättigungsströme beim katalytischen Mechanismus

Der katalytische Mechanismus verlangt das Auftreten von kathodischen wie auch anodischen Sättigungsströmen, die dem Hinstrom,  $\overline{i}=2\ ev$ , auf der mit Wasserstoffatomen voll besetzten Elektrodenoberfläche, oder dem Rückstrom,  $\overline{i}=2\ ev$ , auf der völlig leeren Oberfläche entsprechen. Darin bezeichnen e die Elementarladung und  $\overline{v}$  bzw.  $\overline{v}$  die Hin- bzw. Rück-Geschwindigkeit der gesamten Reaktion (3). Der anodische Sättigungsstrom muß dem Wasserstoffteildruck proportional, der kathodische davon unabhängig sein.

Es wurde tatsächlich beobachtet, daß sich der anodische Strom der Nickelelektrode einem konstanten Wert nähert, der dem Wasserstoffteildruck proportional ist <sup>13</sup>. Die Möglichkeit, daß hierbei die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend war, wird durch die Größe, 10,3 Kcal, der beobachteten Aktivierungsenergie ausgeschlossen <sup>13</sup>. Bockris und Azzam <sup>19</sup> haben andererseits gefunden, daß der kathodische Strom der Nickelelektrode bei ca. 10¹ Amp cm<sup>-2</sup> eine Tendenz aufweist, einem konstanten Wert zu nähern. Dieses Resultat steht im Einklang mit dem theoretischen Wert für den maximalen Strom, 10° Amp cm<sup>-2</sup> <sup>14</sup>, <sup>20</sup>, den der katalytische Mechanismus überhaupt liefern kann, und stimmt sogar mit dem theoretischen Sättigungsstrom, 10² Amp cm<sup>-2</sup> <sup>14</sup>, überein, der aus Daten der Wasserstoffadsorption abgeleitet wird.

Es sei bemerkt, daß sich dieser Betrag des kathodischen Sättigungsstroms wie auch der Abfall der Adsorptionswärme mit zunehmender Adsorptionsmenge und der Wert für  $\alpha \approx 0.5$ , der über einen beträcht-

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> J. O'M. BOCKRIS und A. M. AZZAM, Nature **165** (1950) 403; Trans. Faraday Soc. **48** (1952) 145.

 $<sup>^{20}</sup>$  Der von Bockris und Azzam¹º ausgerechnete maximale Wert  $10^0$  amp cm $^{-2}$ , womit sie gegen den katalytischen Mechanismus argumentieren, ist fehlerhaft¹⁴; richtig lautet er 2 e $G^*kT/h=10^9$  amp cm $^{-2}$ , worin kT/h die allgemeine Frequenz des monomolekularen Übergangs und  $G^*=10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$  die Dichte der benachbart adsorbierten Wasserstoffatompaare bei voller Besetzung sind.

lichen  $\eta$ -Bereich konstant bleibt, einheitlich aus einer Annahme über den Verlauf des Abstoßungspotentials zwischen Wasserstoffatomen auf Grund des katalytischen Mechanismus quantitativ ableiten lassen <sup>14</sup>.

#### II. TAFELSche Konstante $\alpha$ des elektrochemischen Mechanismus

Es folgt aus dem elektrochemischen Mechanismus, daß die Tafelsche Konstante,  $\alpha \equiv -RT/F \cdot d\ln \vec{i}/d\eta$ , von einem konstanten, echten positiven Bruch  $[\alpha]$  bei niedrigem  $\eta$ , nach  $1+[\alpha]$  bei höherem  $\eta$  übergeht <sup>15,21</sup>. Diesen Schluß haben Horiuti und Ikusima mit einer Platinelektrode bei  $\eta > -0.1$  V konstatiert <sup>18</sup> und an der Quecksilberelektrode hat Mitsuya dies kürzlich mit sorgfältigen Experimenten weiter bestätigt <sup>22</sup>.

## III. Zeitliche Änderung der Überspannung

Die Überspannung bei konstantem Strom ändert sich zeitlich merklich bei den Wasserstoff gut auflösenden Elektrodenmetallen, aber ganz unbedeutend bei Quecksilber, das kaum Wasserstoff auflöst <sup>23</sup>, <sup>24</sup>. Palladium wird, wie wohl bekannt, durch kathodische Polarisierung bedeutend stärker mit Wasserstoff im Überschuß beladen als dem Gleichgewicht mit dem umgebenden Wasserstoff entspricht. Es wird sogar die auf der einen Seite der Palladiumschicht eingestellte Überspannung nach der anderen Seite übertragen <sup>25</sup>.

Nach den katalytischen wie auch elektrochemischen Mechanismen steigt bei einer Erhöhung der Überspannung das chemische Potential  $\mu(H)$  des H(a) und infolgedessen wird Wasserstoff ins Metall im Überschuß hineingepreßt. Der Stromanteil, der von dem ins Metall hineingepreßten Wasserstoff herrührt, nimmt aber bei konstant gehaltener Überspannung ab in dem Maße, wie die Elektrode allmählich mit Wasserstoff gesättigt wird. Die Überspannung muß erhöht werden, um einen konstanten Strom aufrecht zu erhalten. Die resultierende zeitliche Änderung des  $\eta$  muß desto größer sein, je größer die Wasserstofflöslichkeit ist, und die auf einer Seite der Metallschicht eingestellte Überspannung muß, durch Diffusion des überschüssigen Wasserstoffs,

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> A. MITSUYA, Bull. Inst. Phys. Chem. Research, Tokio 19 (1940) 142;
J. HORIUTI und A. MITSUYA, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 2 (1951) 79.

A. MITSUYA, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 4 (1956) 228.
 A. HICKLING und F. W. SALT, Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 474.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> J. O'M. Bockris und R. Parsons, Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 860.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> A. Frumkin und N. Aldjalova, Acta physicochim. URSS 19 (1944) 1.

nach der anderen Seite übergetragen werden, in beiden Fällen genauso wie beobachtet.

Nach dem Entladungsmechanismus kann Wasserstoff aber kaum im Überschuß ins Metall eingepreßt werden, da  $\mu(H)$  wegen der g. E. von  $(1,\varepsilon)$  konstant, unabhängig von  $\eta$ , bleibt, insofern ein Proton, wie in IV beschrieben ist, vorzüglich über den Zustand von H(a) die Elektrodenoberfläche erreichen sollte. Der Entladungsmechanismus kann also nicht die zeitliche Änderung der Überspannung noch deren obengenannte Übertragung erklären.

## IV. Theoretische Grundlagen des Entladungsmechanismus

Zur theoretischen Begründung des Entladungsmechanismus werden die Tafelsche Konstante  $\alpha$  sowie die Aktivierungsenergie aus den sich kreuzenden Potentialkurven des am  $H_2O$  verhafteten Protons und des an einem Metallatom der Elektrode verbundenen Wasserstoffatoms abgeleitet<sup>8</sup>, <sup>9</sup>.

Der damit abgeschätzte Betrag der Aktivierungsenergie hängt aber wesentlich von dem Abstand zwischen dem betreffenden Wassermolekül und dem Metallatom ab, der gewöhnlich aus den Kapazitätsmessungen der Elektrode bestimmt wird. Wenn auch der so bestimmte Abstand der thermischen Ruhelage exakt entspräche, so brauchte doch das Wassermolekül beim Übergangszustand nicht im betreffenden Abstand zu verbleiben. Vielmehr müßte man unter Variieren des Abstandes die minimale Aktivierungsenergie  $^{26}$  als die der wirklichen Umsetzung entsprechenden aufsuchen. Die Rechnung hat aber ergeben, daß die so gewonnene Aktivierungsenergie für den von Horiuti und Polanyis benutzten Potentialfunktionensatz des Quecksilbers wie auch die für den von Rüetschi und Delahay  $^{9}$ ,  $^{27}$  benutzten ebenfalls verschwindet bzw. beträchtlich klein ist  $^{27}$ , obwohl der letztere Ansatz die Abstoßungspotentialfunktion zwischen H(a) und  $H_2O$  enthält, die die Aktivierungsenergie zu erhöhen versucht.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Die Energiehöhe des jeweiligen Potentialkreuzes über das Minimum der Protonpotentialkurve beim thermischen Gleichgewicht bis auf die Nullpunktsenergien und die Resonanzenergie am Kreuz.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Aus Abb. 1 der originalen Mitteilung liest man für die Quecksilberelektrode die Energiehöhe des Kreuzes über das Minimum der Protonpotentialkurve beim festgehaltenen Abstand zu 19 Kcal, während die minimale beim variierten Abstand zu 11 Kcal. Die Aktivierungsenergie muß also wegen der Nullpunktsenergie des Protons (4,4 Kcal) und Resonanzenergie am Kreuz beträchtlich klein sein.

Dieses Resultat zeigt vielmehr, daß die vernünftige Größe für die Aktivierungsenergie, die aus dem Potentialkreuzbild zu folgen scheint, ter zufälligen Auswahl des genannten Abstandes zu verdanken ist und beweist eher, daß die Entladung  $(1. \varepsilon)$  keine g. E. sein kann.

## V. Austauschstrom und Rekombinationsgeschwindigkeit

HORIUTI und SUZUKI beobachteten <sup>28</sup>, daß die Austauschgeschwintigkeit zwischen Deuteroammoniak und Wasserstoff in Gas durch Nickelkatalyse, unabhängig vom Teildruck des Deuteroammoniaks von <sup>21</sup> bis 682 mm Hg ist. Aus dieser und anderen Beobachtungen schlossen sie <sup>28</sup>, daß die Rekombination (1. R) die g. E. der betreffenden Reaktion st.

Aus der so festgestellten Rekombinationsgeschwindigkeit errechnet nan den Austauschstrom des katalytischen Mechanismus bei 1 atm. Wasserstoffteildruck und 25 °C zu  $\log_{10} \vec{i_0} = \overline{7},61$ . Dieser Wert stimmt nit den aus der direkt beobachteten Tafelschen Beziehung nach  $\eta = 0$  \*xtrapolierten Werten des  $\log_{10} \vec{i_0}$ , die sich zwischen  $\overline{7},30$  und  $\overline{6},87$  zerstreuen<sup>5</sup>, <sup>29</sup>, gut überein.

## VI. TAFELSche Beziehung im Deuteroammoniak-Wasserstoff-Austausch

Die Zuwachsgeschwindigkeit  $\dot{D}$  des Deuteriumatombruch D in Wasserstoff, in dem vorangehenden Versuch <sup>28</sup>, hängt vom Wasserstoff-teildruck P, nach:  $\ln \dot{D} = -\beta \ln P + \text{Konst.}$ , ab <sup>28</sup>, worin  $\beta$  eine Konstante ist. Da  $\dot{D}$  beim bestimmten Volumen des Reaktionsgefäßes dem  $\dot{v}_r/P$  proportional ist, worin  $\dot{v}_r$  die Hingeschwindigkeit der Rekombination bedeutet, und wegen des Gleichgewichts zwischen Wasserstoffgas und adsorbierten Wasserstoffatomen,  $2 \mu(H) = \mu(H_2) = RT \ln P + \text{Konst.}$ , so haben wir  $\ln \dot{v}_r = 2 (1-\beta) \mu(H)/RT + \text{Konst.}$ , worin  $\mu(H)$  bzw.  $\mu(H_2)$  das chemische Potential des H(a) bzw.  $H_2$  ist.

Die letzte Gleichung muß die Tafelsche Beziehung der Wasserstoffelektrodenreaktion nach dem katalytischen Mechanismus quantitativ wiedergeben, nur daß die Rekombinationsgeschwindigkeit jetzt überall eine Funktion von  $\mu(H)$  allein ist. Im Fall der Wasserstoffelektrodenreaktion nach dem katalytischen Mechanismus,  $\overrightarrow{i}=2$  e $\overrightarrow{v}_v$ .

 $<sup>^{28}</sup>$  J. Horiuti und J. Suzuki, "Shokubai" (Catalyst) 4 (1948) 1.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> A. LEGRAN und S. LEVINA, Acta Physicochim. URSS 12 (1940) 243;
J. O'M. BOCKRIS und E. C. POTTER, J. chem. Physics 20 (1952) 614.

und  $\mu(H)=-F\eta+$  Konst. gilt daher wegen des dabei herrschender Gleichgewichtes der Elementarreaktion (1.  $\varepsilon$ ), so daß ln  $\vec{i}=-2$  (1  $-\beta$ )  $F\eta/RT+$  Konst. oder  $\alpha=2$  (1  $-\beta$ ) nach der Beziehung (2) mit Rück sicht auf den Umstand, daß praktisch  $\vec{i}=\vec{i}$  unter der betreffender Beobachtungsbedingung.

Der beobachtete Wert,  $0.74^{28}$ , für  $\beta$  ergibt nun nach der letzter Gleichung genau den, direkt bestimmten Wert:  $0.53^{30}$ , für  $\alpha$ , wie es der katalytische Mechanismus verlangt.

#### VII. Trennungsfaktor nach dem Entladungsmechanismus

Ken und Kodera <sup>31</sup> haben kürzlich gezeigt, daß der elektrolytische Trennungsfaktor für die Quecksilberelektrode nach dem Entladungsmechanismus, in Widerspruch mit den Beobachtungen, theoretisch 13 beträgt und daß er bei Nickel- und Silber-Elektroden gleichartig 12 ist.

Dieser bedeutend höhere theoretische Wert des Trennungsfaktors im Vergleich zu denjenigen der katalytischen bzw. elektrochemischen Mechanismen, i. e. 7<sup>13</sup> bzw. 3<sup>15</sup>, die den beobachteten Werten entsprechen, ist auf den Umstand zurückzuführen, daß der "atomare" Übergangskomplex der g. E. des Entladungsmechanismus bedeutend freier beweglich im Vergleich mit den "molekular" zusammengebundenen Wasserstoffatomkernen der g. E. der katalytischen sowie elektrochemischen Mechanismen ist; dieser Umstand verursacht den kleineren isotopischen Nullpunktsenergienunterschied des Übergangszustandes, infolgedessen die relativ kleinere Durchlässigkeit für das Deuteron, und weiterhin den errechneten sehr großen Trennungsfaktor des Entladungsmechanismus.

## VIII. Stoichiometrische Zahl

Als stoichiometrische Zahlen der Elementarreaktionen, aus denen sich eine gesamte Reaktion zusammensetzt, bezeichnet man die Vielfachen jeder einzelnen Elementarreaktion, die für einen Formelumsatz der Bruttoreaktion benötigt werden <sup>17,32</sup>. So ist die stoichiometrische

 $<sup>^{30}</sup>$  F. P. Bowden und J. N. Agar, Annual Report, Chem. Soc. London  $\bf 35$  (1939) 90.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> T. Keh und T. Kodera, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 5 (1957) im Druck.

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> J. HORIUTI und S. ENOMOTO, Proc. Japan Acad. 29 (1953) 160, 164; S. ENOMOTO und J. HORIUTI, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 2 (1953) 87; S. ENOMOTO, J. HORIUTI und H. KOBAYASHI, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 3 (1955) 185; J. HORIUTI und T. NAKAMURA, Z. physik. Chem.

Zahl der Reaktion  $(1, \varepsilon)$ , in bezug auf die gesamte Reaktion (3): 1 bzw. 2 je nachdem, ob auf  $(1, \varepsilon)$  die Reaktion (4) oder (1, R) folgt; die stoichiometrische Zahl der g. E. des katalytischen bzw. elektrochemischen Mechanismus ist stets 1,

Die stoichiometrische Zahl  $v_g$  der g. E. kann experimentell in folgender Weise bestimmt werden. Der direkt beobachtbare, stationäre Strom  $i=\overset{\leftarrow}{i}-\overset{\leftarrow}{i_1}$ kann, unabhängig von jedem speziellen Mechanismus, folgendermaßen ausgedrückt werden  $^{17, 33, 34}$ :

$$\vec{i} = \vec{i} \left\{ 1 - \exp\left(2 F \eta / \nu_q RT\right) \right\}, \tag{5}$$

wobei vorausgsetzt ist, daß es nur eine g. E. gibt. Daraus erhält man durch Differentation nach  $\eta^{17, 35}$ :

$$v_{o} = -2 F \overrightarrow{i_{0}} / RT \left( \partial i / \partial \eta \right)_{\eta = 0}. \tag{6}$$

Gl. (5) bzw. (6) läßt uns die  $\nu_g$  aus den direkt beobachtbaren Mengen bestimmen. So haben Horiuti und Ikusima <sup>18</sup> die  $\nu_g$  der Wasserstoffelektrodenreaktion am Platin bei 5 °C und  $\eta > -0.1$  zu Eins bestimmt <sup>36</sup>, was den elektrochemischen Mechanismus in diesem Fall bestätigt <sup>37</sup>.

Neue Folge 11 (1957) 385; J. Horiuti, Z. physik. Chem. Neue Folge 12 (1957) 321; J. Horiuti, Advances in Catalysis 9 (1957) 339; J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 5 (1957) 1.

 $^{33}$  J. Horiuti und H. Sugawara, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.  $\boldsymbol{4}$  (1956) 1.

<sup>34</sup> Vgl. Gl (26.5) und (27.4), Ref. 17.

 $^{35}$  Vgl. Gl. (27.5), Ref. 17; Faraday F im Nenner auf der rechten Seite der letzten Gleichung fehlt wegen Druckfehler.

<sup>36</sup> Im Ref. 18 wurden die isotopisch beobachtete i-Werte mit den aus den direkt beobachteten i- und  $\eta$ -Werte nach Gl. (5) für  $v_o = 1$  bzw. 2 berechneten i-Werte bei verschiedenen  $\eta$  verglichen, um das zutreffende  $v_o$  ausfindig zu machen; der  $i_0$  ist dabei als Grenzwert des i bei  $\eta \to 0$  nach der Gl. (6) ausgerechnet. n in Ref. 18 entspricht definitionsgemäß der Zahl  $2/v_o$ .

37 Es sei bemerkt, daß Gl. (5) bzw. (6) für den der gesamten Hinreaktion mit der Geschwindigkeit  $\overrightarrow{v}$  begleitenden Strom  $\overrightarrow{i}=2\overrightarrow{ev}$  bzw.  $\overrightarrow{i_0}=2\overrightarrow{ev_0}$  als allgemein gültig bewiesen ist, worin  $\overrightarrow{v_0}$  die  $\overrightarrow{v}$  bei  $\eta=0$  ist. Diese Beziehung braucht aber für den Hinstrom  $\overrightarrow{i_D}$  bzw.  $\overrightarrow{i_{D,0}}$  ( $\overrightarrow{\equiv i_D}$  bei  $\eta=0$ ) der "Durchtrittreaktion" (1.  $\varepsilon$ ), der den  $\overrightarrow{i}$  bzw  $\overrightarrow{i_0}$  in den Gleichungen ersetzt, nicht zu bestehen. Setzt man nämlich  $\overrightarrow{i_{D,0}}$  für  $\overrightarrow{i_0}$  in Gl. (6), so bekommt man statt  $v_g$  eine Zahl  $v_g\overrightarrow{i_{D,0}}/\overrightarrow{i_0}$  oder, mit Rücksicht auf die Beziehungen,  $\overrightarrow{i_{D,0}}=\overrightarrow{ev_{D,0}}$  und  $\overrightarrow{i_0}=2\overrightarrow{ev_0}$ , worin  $\overrightarrow{v_{D,0}}$  die Hingeschwindigkeit der (1.  $\varepsilon$ ) bei  $\eta=0$  ist,  $v_g\overrightarrow{v_{D,0}}/2\overrightarrow{v_0}$ , die mit  $v_g$  übereinstimmt, nur

## IX. Gesetz von Eyring u. a. als Kriterium des Mechanismus

Eyring, Glasstone und Laidler 38 fanden ein Gesetz, daß  $\log_{10} B \equiv \log_{10} i_0 + T d \log_{10} i_0 / d \eta$  für verschiedene Wasserstoffelektrodenreaktionen ungefähr konstant bei 2 ~ 3 ist, wobei der Austauschstrom  $\vec{i}_0$  aus beobachteten i-Werten nach dem Tafelschen Gesetz (2) nach  $\eta = 0$ , wie  $\vec{i}_0 = i \exp{(\alpha F \eta / RT)}$ , extrapoliert ist. Horiuti, Keil, En'yo und Fukuda 39 haben auf Grund der allgemeinen statistisch-mechanischen Theorie der Reaktion 16,17 kürzlich gezeigt, daß  $\log_{10} B$  mit guter Näherung so ausgedrückt werden kann:

$$\log_{10} B = 9.70 - S^{H_2}/2.3 \ Rm - \log_{10} \nu_a + \log_{10} T/298 \,, \tag{7}$$

worin  $S^{H_2}$  die partiale molare Entropie des Wasserstoffs in Umgebung der Wasserstoffelektrode und m die Zahl der Anfangskomplexe der g. E., die aus der linken Seite  $2H^++2\varepsilon$  der Gl. (3) mittels der betreffenden Elementarreaktionen bis auf der g. E. abgeleitet werden, d. h. 2 bzw. 1 für den Entladungsmechanismus bzw. die katalytischen sowie elektrochemischen Mechanismen, sind. Die  $S^{H_2}$  ist, wie bekannt, 31,211 Kcal/Grad bei 1 atm Wasserstoffteildruck und 25°C. Bei der letzten Bedingung ist  $\log_{10} B$ , nach Gl. (7), 6,3 bzw. 2,9 für m=2 bzw. 1, welche Werte den katalytischen oder elektrochemischen Mechanismus bestätigen, im Gegensatz zu dem Entladungsmechanismus einschließlich dem von Eyring u. a. 38 vorgeschlagenen Mechanismus.

## X. Auftreten alternativer Mechanismen aus gründlichen Parametern

Das in der Einleitung erwähnte, alternative Auftreten der katalytischen und elektrochemischen Mechanismen wird unten in Zusammenhang mit den grundlegenden Parametern gedeutet. Es sind dies: die Energie  $\varepsilon(H)$  des adsorbierten Wasserstoffatoms, die Austrittarbeit  $\lambda$  des Elektrons aus Elektroden, das chemische Potential  $\mu(H^+)$  des Wasserstoffions und die Überspannung —  $\eta$ .

wenn die  $(1.\ \varepsilon)$  selbst die g. E. ist, da dabei  $v_{D,0} = 2v_0$ . Wenn  $(1.\ \varepsilon)$  nicht die g. E. ist und infolgedessen  $v_{D,0} > v_0$ , so erhält man  $v_2v_{D,0}/2v_0$  ( $> v_0$ ), d. h. irrtümlicherweise zu große Werte für  $v_0$ , wie K. VETTER [Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 435 ] bekommen hat.

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> H. Eyring, S. Glasstone und K. J. Laidler, J. chem. Physics 7 (1939) 1053.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup> J. HORIUTI, T. KEII, M. EN'YO und M. FUKUDA, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 5 (1957) 40.

Abb. 1 stellt die Potentialkurven der Anfangszustände  $H_2^+(a) + \varepsilon$  vzw. 2 H(a) der g. E. der bezüglichen Mechanismen wie auch ihres gemeinsamen Endzustandes  $H_2$  dar  $^{40}$ .

Der g. E. entspricht nun der Übergang aus dem betreffenden Anfangszustand durch das Kreuz K bzw. E der Potentialkurven nach dem Endzustand  $H_2$ , und die Bevorzugung des katalytischen Mechanismus, wie man theoretisch folgert, vor dem elektrochemischen nimmt mit ler Höhe des K über E rasch ab. Letztere Höhe ändert sich nun parallel mit der Energiedifferenz H des Minimums der 2H(a)-Kurve zu dem Minimum der  $H_2^+(a) + \varepsilon$ -Kurve, d. h.  $H = 2 \varepsilon(H) - \varepsilon(H_2^+) - \mu(\varepsilon) = 2 \omega(H) - \omega(H_2^+)$ , worin  $\omega(H) = \varepsilon(H) - \mu(H^+) - \mu(\varepsilon)$ ,  $\omega(H_2^+) = \varepsilon(H_2^+) - 2 \mu(H^+) - \mu(\varepsilon)$ ,  $\varepsilon(H_2^+)$  die Energie des  $H_2^+(a)$  ist, und  $u(H^+)$  bzw.  $\mu(\varepsilon)$  das chemische Potential des Wasserstoffions bzw. Metallelektrons ist. Die  $\omega(H)$  und  $\omega(H_2^+)$  ändern sich nun mit den oben genannten Parametern in der Weise, wie Tab.1 zeigt  $^{41}$ , und daraus kann man das alternative Auftreten der Mechanismen in folgender Weise erklären.

Tabelle 141,42. Abhängigkeit der  $H=2\ \omega\ (H)-\omega\ (H_2^+)$  auf Parameter

Zunahme Δλetc. von Parameter λ etc.	Resultiere	Grenze der		
	$\omega\left(H ight)$	$\omega (H_2^+)$	$H=2\omega(H) \ -\omega(H_2^+)$	Koeffizienten $a_{\lambda}$ etc.
Δλ	0	$-\alpha_{\lambda}\Delta\lambda$	$\alpha_{\lambda} \Delta \lambda$	$0 < a_{\lambda} < 1$
$\Delta \varepsilon(H)$	$\Delta \varepsilon (H)$	$a_{\varepsilon} \Delta \varepsilon(H)$	$(2-a_{\varepsilon}) \varDelta \varepsilon(H)$	$0 < a_{\varepsilon} < 1$
$\Delta\mu$ $(H^+)$	0	$-\alpha_{\mu}\Delta\mu(H^{+})$	$a_{\mu}\Delta\mu(H^{+})$	$0 < \alpha_{\mu} < 1$
$\Delta F \eta$	$arDelta F\eta$	$(1+a_{\eta})\Delta F\eta$	$(1-a_{\eta})\Delta F\eta$	$-1 < a_{\eta} < 1$

Geht man von einer Nickelelektrode bei kleiner, konstanter Überspannung zu einer Platinelektrode über, so nimmt  $\lambda^{41}$  und infolgedessen nach Tab. 1 auch H zu. Folglich kann der katalytische Mechanismus

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup> Das Potentialminimum der  $H_2^-(a) + \varepsilon$ -Kurve liegt, wie da gezeigt ist, bei größerem Protonenabstand als das der  $H_2$ -Kurve<sup>12</sup>. Das Potentialminimum der zwei Wasserstoffatome 2H(a), die je auf einem Metallatom in einer Netzebene ruhen sollen<sup>13</sup>, muß bei dem Abstand zwischen den betreffenden Metallatomen liegen. Da auch der kleinste der letzten Abstände viel größer als der des  $H_2$  bzw.  $H_2^+(a)$  ist, so dürfte die 2H(a)-Potentialkurve wie in Abb. 1 abgeschildert ist, aussehen.

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup> J. HORIUTI, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 3 (1954) 52; Proc. Hnd Int. Congress Surface Activity, im Druck.

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup> Vereinfacht und ein wenig umgeformt für den gegenwärtigen Zweck von den in Ref. 41 gegebenen Tabellen.

an der ersten Elektrode nach dem elektrochemischen bei der letzte übergehen. Der katalytische Mechanismus wird aber durch Vergröße rung der Überspannung  $-\eta$ , die H nach Tab. 1 erniedrigt, auf de Platinelektrode wiederhergestellt. Der Übergang von einer Nickel- zu Quecksilber-Elektrode ist mit einer erheblichen Erhöhung von  $\varepsilon(H)^{\varepsilon}$  verbunden, die nach Tab. 1 an Stelle des katalytischen Mechanismu zum elektrochemischen Mechanismus führt. Der Übergang von eine Nickel- zur Blei-Elektrode bedeutet nur eine kleinere Erhöhung de  $\varepsilon(H)^{41}$ , so daß der elektrochemische Mechanismus, auch wenn er viel leicht auftritt, nicht so stabil wie bei der Quecksilberelektrode ist, kann er unter bestimmten Bedingungen bei Verkleinerung des  $\mu(H^+)$  nach Tab. 1 wieder in den katalytischen Mechanismus übergehen.

Forschungsinstitut für Katalyse der Hokkaido Universität, Sapporo, Japar

# Techanische Spannungen bei der Bildung von Oxydschichten I. Oxydation von Kupfer

Von

#### WALTHER JAENICKE und SIEGFRIED LEISTIKOW

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 1. 58)

#### Zusammenfassung

Es werden die Ursachen diskutiert, die bei der Metalloxydation zu mechaischen Spannungen zwischen Deckschicht und Metall sowie innerhalb der Deckschicht führen können. Zur Messung wird die Torsion einer Schraubenfeder aus ännem, einseitig versilbertem Kupferblech während der Oxydation bei Tomberaturen zwischen 300°C und 500°C im Existenzbereich des Kupfer(11)-Oxyds erfolgt. Um die Schichtdicke zu gewinnen, wird in Parallelversuchen der Oxyationsverlauf gemessen, so daß die Spannungen als Funktion der Schichtdicke berechnet werden können. Bei Temperaturen von 300° aufwachsende Schichten tehen anfangs unter beträchtlichen Dilatationsspannungen, die rasch abklinen, um im weiteren Verlauf der Oxydation wieder anzusteigen. Bei 500° ist je Spannung dagegen klein und nur wenig von der Schichtdicke abhängig.

Zur Deutung wird ein Wechselspiel von Rekristallisation eines unter Deormation primär gebildeten Kupfer(I)-Oxyds und dem seitlichen Zusammenachsen von später entstehendem Kupfer (II)-Oxyd angenommen. Bei höheren emperaturen verhindert die größere Plastizität des Kupfer(I)-Oxyds das Aufteten starker Verformungen. Bei Reduktion des Kupfer(II)-Oxyds zum Meall verschwinden alle Spannungen sofort, bei seiner Umwandlung in Kupfer(I)-Oxyd sinken sie ab, obwohl dabei Kupferionen in die Schicht wandern und ihr Folumen wächst.

## 1. Einleitung

Zug- oder Druckspannungen in galvanischen Metallüberzügen sind eit langem bekannt<sup>1,2</sup> und wegen ihrer Bedeutung für Haftfestigkeit and Formbeständigkeit der Schichten sehon häufig untersucht wor-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> E. J. Mills, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 26 (1877) 504; G. G. Stoney, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 82, (1909) 172.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vgl. insbesondere C. D. Graham, Metal Progress 71 (1957) 75.

den<sup>3,4</sup>. Solche Spannungen beruhen entweder auf Vorgängen inner halb der Deckschicht oder an der Phasengrenze Unterlage/Deckschicht.

Das System Metall/Oxydschicht ist mechanisch ganz ähnlich auf gebaut, jedoch liegen bei der Metalloxydation wesentlich komplizier tere Verhältnisse vor, da die Unterlage hier nicht nur als Träger und Elektronendonator dient, sondern beim Wachstum der Deckschich verbraucht wird. Auch hierbei sind mechanische Spannungen schoffrüh angenommen und besonders von U. R. Evans zur Deutung spezieller Anlauf- und Zundermechanismen herangezogen worden<sup>5</sup>. Hier zu gehört die lineare Oyxdation von Alkali- und Erdalkalimetallen einige logarithmisch verlaufende Oxydationen und schließlich alle Vorgänge, die zum Aufplatzen von Zunderschichten<sup>6</sup> und zum Entstehen poröser Deckschichten führen<sup>7</sup>.

Die indirekten Beweise für derartige Spannungen sind zahlreich Eine direkte Messung scheinen jedoch bisher nur Dankow und Tschurajew<sup>8</sup> versucht zu haben. Sie verwendeten eine elegante Ab wandlung des auch für galvanische Niederschläge meist benutzten Meß verfahrens, indem sie die Durchbiegung eines einseitig mit Metall be dampften Glimmerblättchens während der Oxydation mikroskopisch verfolgten. Die Versuche wurden mit Fe, Ni und Mg bei Zimmertem peratur ausgeführt, die Oxydschicht-Dicken wurden zu 20 Å angenom men. Ob die von den Autoren vorgeschlagene Deutung der Ergebnisse zutrifft, erscheint zweifelhaft<sup>7</sup>.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche über mechanische Spannungen während der Oxydation von Kupfer bei Temperaturer zwischen 300° und 500°C mitgeteilt, wobei die Verformung nach eine im Prinzip ähnlichen Methode erhalten wurde. In parallelen Meß reihen wurde jedoch außerdem der Oxydationsverlauf bestimmt, un die jeweiligen Schichtdicken zu gewinnen und damit die Spannunger

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Vgl. H. FISCHER, Elektrokristallisation, Berlin: Springer 1955, S. 560 H. FISCHER, P. HUHSE und F. PAWLEK, Z. Metallkunde 47 (1956) 43; R. A. F. HAMMOND, Trans. Inst. Metal Finishing 30 (1954) 140.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> A. Brenner und S. Senderoff, J. Res. nat. Bur. Standards 42 (1949) 89

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> U. R. Evans, Inst. Met. Symp. on Internal Stresses in Metals and Alloy (1947) S. 291; Trans. electrochem. Soc. 91 (1947) 547; Research 6 (1953) 130

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> R. F. TYLECOTE J. Inst. Metals 78 (1950) 301; W. J. MOORE, J. chem. Physics 21 (1953) 1117.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Vgl. W. Jaenicke, Bildung poröser Deckschichten bei der Korrosion, in "Passivierende Filme und Deckschichten" Berlin: Springer 1956, S. 160.

berechnen zu können. Kupfer wurde für die ersten Versuche gewählt<sup>2</sup>, da bei ihm ausführliche Untersuchungen über den Zusammenhang von Anlaufgesetzen, Haftfestigkeit der Deckschichten und ihre plastische Verformbarkeit vorliegen<sup>6,9,10</sup>. Der komplizierte und besonders bei mittleren Temperaturen noch keineswegs geklärte Oxydationsmechanismus des Kupfers<sup>10,11</sup> erschwert dabei allerdings die Deutung der Ergebnisse. So ist der CuO-Anteil der Schichten nicht sicher bekannt und damit auch die Schichtdicke nur ungenau anzugeben. Wegen verschiedener Fehlerquellen der bisherigen Apparatur sind die Messungen jedoch sowieso mit einigen Unsicherheiten belastet.

## 2. Ursachen mechanischer Spannungen bei der Bildung von Oxydschichten

Bei der Betrachtung mechanischer Spannungen an Deckschichten<sup>12</sup> muß zunächst unterschieden werden, ob auftretende Kräfte nur tangential oder auch vertikal zur Oberfläche wirken können. Das letztere ist stets der Fall, wenn das Oxyd eine geschlossene Fläche (z. B. eine Zylinderfläche) einnimmt. Hier wird das Volumen der Metallunterlage abnehmen, wenn die Schicht wächst. Je nachdem, ob Sauerstoff- oder Metallionen bevorzugt durch die Schicht wandern, ist die Reaktionsfläche die äußere oder innere Oberfläche der Deckschicht. Im ersten Fall werden neben tangentialen auch vertikale Druckspannungen auftreten, wenn das Volumen des Oxyds größer als das des verschwindenden Metalls ist, Zugspannungen, wenn es kleiner ist. Diese Spannungen sind mit Scherspannungen in der Schicht verknüpft. Wächst die Schicht durch Metallionen-Transport, muß es dagegen zu plastischer Verformung der Deckschicht oder zu Hohlräumen im Metall oder an der inneren Oxydoberfläche kommen. Dabei ist der Volumquotient von Metall und Oxyd (Regel von Pilling und Bed-WORTH 13) unwichtig, jedoch treten auch hier wegen der plastischen Verformung vertikale Kräfte auf. Entsprechende Überlegungen sind anzustellen, wenn sich mehrfache Deckschichten bilden können.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> P. D. Dankov und P. V. TSCHURAJEW, Ber. Inst. physik. Chem. Akad. Wiss. UdSSR 78 (1950) 1221; (vgl. 7, S. 165).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> R. F. TYLECOTE, J. Inst. Metals 78 (1950) 327.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> R. F. TYLECOTE, J. Inst. Metals 81 (1952/53) 681.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> R. F. TYLECOTE, J. Inst. Metals 78 (1950) 259.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Ein Referat über diese Effekte findet sich z. B. in<sup>7</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> N. B. PILLING und R. E. BEDWORTH, J. Inst. Metals 29 (1923) 529.

Wesentlich einfacher sind die Verhältnisse, wenn es sich um ebene reagierende Flächen handelt, deren Rand nicht berücksichtigt zu werden braucht. Dies ist bei der angewandten Versuchsanordnung weitgehend der Fall. Hier spielt das Volumenverhältnis von verbrauchtem Metall und gebildeter Deckschicht überhaupt keine Rolle.

Mechanische Spannungen, die sich in Deformationen äußern, können dann auf folgenden Erscheinungen beruhen:

- 1. Lösung von Sauerstoff im Metallgitter vor dem Auftreten von Oxydkeimen. Diese Reaktionsfolge haben Menzel u. Mitarb.  $^{14}$  bei der Oxydation von Cu zu  $Cu_2O$  bei 650°C und niedrigen Sauerstoffdrucken beobachtet.
- 2. Gitterverzerrungen beim Aufwachsen der ersten Atomlagen der Deckschicht durch von der Unterlage herrührende Kräfte 15. Hierunter fallen auch pseudomorphe Schichten. Diese sind bei der Oxydation weniger wahrscheinlich als bei normaler Epitaxie, da dauernd die obersten Atomlagen des Metalls bevorzugt abgebaut werden.
- 3. Rekristallisationsvorgänge, z. B. Kornvergrößerungen rasch gebildeter Primärkristalle oder Umlagerung zunächst amorpher oder pseudomorpher Schichten.
- 4. Ungleichmäßiges Verschwinden des Grundmetalls unter dem Oxyd und dadurch bedingtes Auftreten von Hohlräumen <sup>16</sup> oder erhabener Stellen <sup>10</sup>.
- 5. Spannungen durch spezielle Wachstumsformen der Kristallite, aus denen die Schicht besteht. Diese können z. B. faserförmig in Wachstumsrichtung der Schicht liegen oder sich seitlich längs der Oberfläche ausbreiten. Besonders hierbei sind starke tangentiale Kräfte zu erwarten, wenn die inneren Kristalloberflächen beim Zusammenwachsen nicht gasdicht sind, so daß sie parallel zur Oberfläche weiterwachsen können<sup>7</sup>.

Je nach ihrer Ursache werden die Spannungen weitgehend unabhängig von der Schichtdicke sein oder mit wachsender Schichtdicke ab- oder zunehmen. Wenn die Fließgrenze von Unterlage oder Schicht überschritten wird, strebt die Spannung einem Grenzwert zu.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> E. Menzel, W. Stössel und Chr. Menzel-Kopp, Z. Naturforsch. 12a (1957) 404.

 $<sup>^{15}</sup>$  Dies wurde für  $Cu_2O$  von R. F. Mehl, E. L. Mc. Candless und F. N. Rhines gefunden: Nature [London] 134 (1934) 1009.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> A. Dravnieks und H. J. Mc Donald, Trans. electrochem. Soc. 94 (1948) 139.

## 3. Zur Messung mechanischer Spannungen

Die hier untersuchten Spannungen sind Zug- oder Druckkräfte, die tangential zur Oberfläche verlaufen und auf den Schichtquerschnitt bezogen werden. Wächst die Schicht, muß zwischen der Gesamtspannung S und der differentiellen Spannung  $\sigma$  unterschieden werden, wenn die Spannung eine Funktion der Schichtdicke x ist. Es gilt<sup>4</sup>:

$$S = \frac{1}{x} \int_{0}^{x} \sigma \, d\xi$$
 also an der Stelle  $x$ :  $\sigma(x) = S + x \begin{pmatrix} dS \\ d\xi \end{pmatrix}$ . (1)

Wird die Schicht auf der Oberfläche eines schmalen, dünnen Bandes erzeugt, so führen nur Spannungen in seiner Längsrichtung zu einer Änderung des Krümmungsradius.

Bei dieser Biegung bleibt die Länge der neutralen Faser in der Ebene der halben Banddicke a erhalten. Hat das Band die Breite b

und den Elastizitätsmodul E ( $Kp/\text{cm}^2$ ), so ist das Moment aller Biegekräfte an jeder Stelle der neutralen Faser  $\varepsilon \cdot b \cdot a^2 \cdot E/6$ .  $\varepsilon$  ist die Dehnung dl/l der obersten Faser, auf der die Schicht aufwächst. Dies Moment hält dem Moment der Kräfte in der Deckschicht das Gleichgewicht. Hat sie die Dicke x ( $x \ll a$ ), so ist die Kraft  $S \cdot x \cdot b$  und das Moment  $S \cdot x \cdot b \cdot a/2$ .

Somit gilt für die Spannung:

$$S = \frac{E \, a}{3 \, x} \cdot \varepsilon \,. \tag{2}$$

Bei der in den Experimenten benutzten Anordnung war das Band zu einer Schraubenfeder von z Windungen mit dem Durchmesser (bis zur neutralen Faser) =  $D_1$  gewickelt und einseitig eingespannt. Die Länge des Bandes betrug L, die Steigung der Schraube  $\gamma$ . Dann ist  $L \cdot \cos \gamma = D_1 \pi z$ .

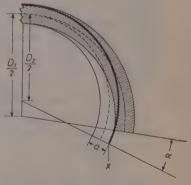


Abb. 1. Zur Berechnung der Spannungen aus dem Torsionswinkel α einer Schraubenfeder vor und nach Aufwachsen einer Schicht der Dicke x. Punktiert: Neutrale Faser unveränderter Länge. (Bezeichnungen siehe Text)

Bei der Biegung ändert sich der Durchmesser auf  $D_2$  und das freie Ende dreht sich um den Winkel  $\alpha$  (Abb. 1). Die Länge der neutralen Faser bleibt dabei erhalten:

$$D_1 \pi z = D_2 \pi \left( z + \frac{\alpha}{360^{\circ}} \right), \tag{3}$$

dagegen ändert sich der Außenumfang um cos  $\gamma \cdot dl = (D_2 + a)$   $\pi \left(z + \frac{\alpha}{360^\circ}\right) - (D_1 + a)$   $\pi$  z.

Durch Substitution von  $D_2$  aus (3) folgt:  $\cos \gamma \cdot dl = a \pi \frac{\alpha}{360^{\circ}}$  und

$$\varepsilon = \frac{dl}{l} \approx \frac{a \pi \alpha}{L \cos \gamma \cdot 360^{\circ}}.$$

Somit ergibt sich die Spannung aus (2) und (4) zu

$$S = \frac{E \, a^2 \, \pi}{3 \cdot 360 \, L \cos \gamma} \cdot \frac{\alpha}{x},\tag{5}$$

wenn der Drehwinkel in Grad gemessen wird.

Eine strenge Ableitung <sup>17</sup> muß berücksichtigen, daß das Gesamtsystem aus Unterlage und Deckschicht verformt wird, so daß sich die Lage der neutralen Faser verschiebt und der Elastizitätsmodul der Deckschicht mit in die Gleichung eingeht. Ferner spielt es eine Rolle, ob Dehnung und Krümmung der Schicht während ihres Wachstums verhindert werden, oder ob sich (wie in unserem Fall) in jedem Augenblick Gleichgewicht einstellen kann. Bei den vorliegenden Versuchen betrug jedoch die maximale Schichtdicke x=0.04~a, so daß die erste Näherung (5) genügte.

Haben Unterlage und Schicht eines derartigen Systems verschiedene Ausdehnungskoeffizienten, so verformt es sich auch proportional jeder Temperaturänderung. Der hierbei auftretende Drehwinkel  $\epsilon$  wurde experimentell bestimmt und bei den Versuchen darauf geachtet, daß  $\delta \ll \alpha$  blieb.

## 4. Versuchsapparatur

Als Schraubenfeder (vgl. Abschnitt 3) diente ein 0,005 cm dickes Band aus hartgewalztem Elektrolytkupfer (Hersteller Firma Hetzel & Co., Nürnberg) von 15 cm Länge und 1 cm Breite. Es erhielt an einem Ende zwei Einschnitte, zwischen denen es zu einem kleinen Ring ineinander geschoben werden konnte, der stramm auf ein Glasrohr als Halterung paßte. Am anderen Ende war eine kleine Kerbe angebracht, in die ein dünner als Zeiger dienender Glasfaden einzuhängen war. Das Band mußte zum Schutz gegen Oxydation einseitig mit einem oberhalb 300°C korrosionsfesten Überzug versehen werden. Leider erwies sich Gold als ungeeignet, da Kupfer zu schnelbhindurchdiffundierte. Daher wurde eine Silberschicht von 1 oder 2 µ

 $<sup>^{17}</sup>$  A. Brenner und S. Senderoff, J. Res. nat. Bur. Standards  $42\ (1949)$  105.

Dicke gewählt. Silber hat allerdings den Nachteil, daß es etwas sauerstoffdurchlässig ist. Dies störte jedoch erst bei höheren Temperaturen

oder langen Versuchszeiten 18.

Das Silber haftete einwandfrei, wenn man das Blech in stark alkalischer NaCN-Lösung kathodisch orpolarisierte. Vor dem Versilbern (1 mA/cm²; Lösung: auf 1000 ml H<sub>2</sub>O 15 g KCN, 8 g AgCN) vurde es einseitig mit Zapoulack überzogen und lieser nachher in einem Soxhlet-Apparat wieder gelöst. Das so präparierte Blech wurde im Hochvakuum und in Wasserstoff einige Zeit auf die Versuchstemperatur erhitzt, um es zu entspannen, und schließlich auf einen zylinderförmigen Stab mit der Silberschicht nach innen gewickelt.

Die Schraubenfeder wurde in dem Gefäß Abb. 2 oxydiert. Es bestand aus Supremaxglas, über das ein Porzellanrohr mit 2 Heizwicklungen geschoben wurde. Eine von ihnen heizte den Ofen dauernd etwas unter die Versuchstemperatur, die andere wurde mit einem Thermoelement geregelt, das unmittelbar auf der Wicklung lag. Auf diese Weise blieben die Temperaturschwankungen äußerst gering.

Die Schraubenfeder befand sich in einer Zone konstanter Temperatur. Ihre Halterung endete in einem weiten Schliffkern, der den Ofen unten abschloß und so ausgebildet war, daß der tote Raum klein blieb. Zur Anzeige der Temperatur des Kupferbandes war ein Thermoelement in die Halterung eingeschoben.

Der Ofen war über einem Goniometer aufgebaut und so justiert, daß die Achse der Feder mit der senkrechten Goniometerachse übereinstimmte. Der unten aus der heißen Zone des Ofens herausragende Glasfaden wurde mit dem Ablesefernrohr anvisiert

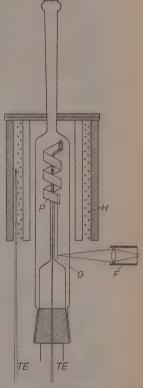


Abb. 2. Längsschnitt des Ofens mit Probe P. G = Glasfaden, F = Fernrohr, TE = Thermoelemente, H = Heizwicklung

und auf diese Weise der Drehwinkel als Funktion der Zeit gemessen. Die Meßgenauigkeit betrug  $\pm 0.15$ °.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Versuche mit mehrfachen Schichten (Silber-Gold und Nickel-Gold) sowie mit Platinunterlage sind im Gange.

Der Ofen war an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen und konnte auf  $10^{-4}$  mmHg evakuiert werden. Die Apparatur erlaubte, dosierte Mengen von Sauerstoff oder Wasserstoff einzulassen. Zu Beginn wurde die Feder bei der Versuchstemperatur so lange im Hochvakuum getempert, bis der Winkel über mindestens 10 Minuten konstant blieb.

Bei den bisherigen Versuchen ließ sich Verformung und Schichtdicke noch nicht gleichzeitig messen. Die Oxydationsgeschwindigkeit wurde daher in Parallelversuchen an Blechen des gleichen Materials aus dem Sauerstoffverbrauch mit einer sehr empfindlichen Differentialmanometeranordnung nach Engell $^{19}$ bestimmt. Diese erlaubte bei 100 mm Druck einen Verbrauch von  $10^{-5}\,\mathrm{g}\,O_2$  zuverlässig zu messen. Es machte allerdings Schwierigkeiten, gerade den für die Experimente besonders wichtigen Beginn der Oxydation ebenso genau zu verfolgen.

### 5. Meßergebnisse

## a) Oxydationsgeschwindigkeit des Kupfers zwischen 300° und 500°C

Bei Sauerstoffdrucken, die genügend weit über dem Zersetzungsdruck des CuO liegen, bildet sich auf der an das Metall angrenzenden  $Cu_2O$ -Schicht stets CuO und die Oxydationsgeschwindigkeit wird unabhängig vom Sauerstoffdruck.

Über die Bildungsgesetze der Oxydschichten im Bereich zwischen 300° und 500° liegen widersprechende Angaben vor 11, da augenscheinlich Effekte wie Keimbildungsgeschwindigkeit und Haftfestigkeit, vielleicht aber auch die Meßmethodik eine erhebliche Rolle spielen. Tylecote 10 fand bei diesen Temperaturen in reinem Sauerstoff, daß die Gewichtszunahme zumindest bis zu Mengen von 1 mg/cm² parabolisch mit der Zeit t zusammenhängt:  $m^2 = k_1^2 \cdot t + \text{const.}$  Versuchswerte für die ersten Minuten waren mit seiner Meßmethode nicht zu erhalten.

Eine Deutung dieser Ergebnisse ist kaum möglich, da die Schichtzusammensetzung nicht bekannt ist. Aus dem gleichen Grunde stößt die Berechnung der Schichtdicke auf Schwierigkeiten.

Nach Angaben von Valensi<sup>20</sup> ist das Mengenverhältnis von  $CuO/Cu_2O = y$  eine von der Schichtdicke unabhängige Temperaturfunktion

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> H. J. Engell, K. Hauffe und B. Ilschner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik. Chem. 58 (1954) 478.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> G. Valensi, Proc. Pittsburgh Int. Conf. Surf. React. (1948) S. 156 (vgl. O. Kubaschewski und B. E. Hopkins, Oxydation of Metals and Alloys, London 1953 S. 137).

(300°: y=0.97; 500°: y=0.78). Dies gilt nur, wenn in beiden Oxyden ein Transportvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, also nicht im Anfangsstadium. Mehrere Autoren fanden bei dünnen Schichten zunächst kein CuO, bei dickeren einen wachsenden Anteil. So begann bei 500° und 2 mm Sauerstoffdruck die CuO-Bildung etwa bei  $4 \mu^{21}$ , bei 260° und 150 mm bei  $0.4 \mu^{22}$  Schichtdicke des  $Cu_2O$ . Bei 1 atm und 500° soll dagegen der Schichtanteil des CuO auf 95% steigen<sup>21</sup>. Die stark schwankenden Werte für lange Meßzeiten<sup>6</sup> dürften allerdings darauf beruhen, daß die Schichten sich von der Unterlage lösen und dann durchoxydieren.

Anscheinend ist die Keimbildung des CuO gehemmt. Falls das Wachstum des zuerst allein gebildeten  $Cu_2O$  durch  $Cu^+$ -Transport bestimmt ist, so müßte die parabolische Geschwindigkeitskonstante  $k_1^2$  im Temperaturbereich unter 550° nach dem Auftreten des CuO steigen (d. h. die Kurve  $m^2(t)$  müßte gegen die Ordinate gekrümmt sein), denn bei diesen Temperaturen verläuft die Reaktion  $CuO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2$  CuO schneller 20. Andrerseits können im Anfangsstadium Raumladungen wirksam sein, was bei p-leitenden Deckschichten wie  $Cu_2O$  genähert zu einem kubischen Gesetz  $2^3$   $m^3 = k_2^3 \cdot t + \text{const. führt. In diesem Falle sollte die Steigung der Kurve <math>m^2(t)$  mit der Zeit abnehmen oder, falls sich die Effekte für die Gesamtreaktion gerade aufheben, konstant bleiben.

Alle diese Gesetzmäßigkeiten verlangen kompakte Schichten. Gerade bei der Kupferoxydation wurde jedoch auch seitliches Zusammenwachsen von  $Cu_2O$ -Keimen 16 oder Ausbreitung von CuO auf  $Cu_2O^{24}$  beobachtet.

Es zeigt sich somit, daß es kaum möglich ist, aus Messungen der Schichtmenge m auf die für Spannungen wesentliche Schichtdicke x zu schließen. Mit einiger Sicherheit kann zunächst nur die Größe  $S \cdot \frac{x}{m}$  als Funktion von m angegeben werden. Jedoch machen die späteren Messungen wahrscheinlich, daß nur etwa in der ersten Minute die Schicht weitgehend aus  $Cu_2O$  bestehen dürfte, während sie sich mit wachsender Zeit rasch dem von Valensi gefundenen Mengenverhältnis y nähert.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> A. Dravnieks, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 3761.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> C. G. CRUZAN und H. A. MILEY J. appl. Physics 11 (1940) 631; H. A. MILEY, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1226.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> W. E. CAMPBELL und U. B. THOMAS, Trans. electrochem. Soc. 91 (1947) 345.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> W. FEITKNECHT, Schweizer Archiv 6 (1940) 1.

Zum Schluß bestanden die Schichten jedenfalls weitgehend aus CuO, das beim Abkühlen abblätterte. Die eigenen Messungen sollten besonders Aufschluß über den Anfang der Reaktion liefern. Der Oxydationsverlauf ist bei 300° und 500°C qualitativ gleich. Er ist in Abb. 3 in der Form  $m^2$  (t) für 300° gezeichnet. Die Kurven werden für längere Oxydationszeiten linear, es gilt also das parabolische Gesetz mit  $k_1$  als Steigung der Geraden. Die Reaktion beginnt jedoch schneller. Ihr Anfang liefert bei fast allen Messungen bis zu Schichtdicken von etwa 2  $\mu$  (500°) recht gut eine kubische Parabel². In Abb. 4 sind

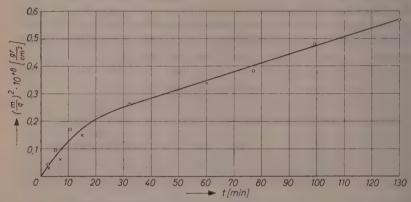


Abb. 3. Oxydationsverlauf von gewalztem Kupfer bei 300° C. Abszisse: Zeit, Ordinate: (Sauerstoffverbrauch/cm² Oberfläche)²

die Logarithmen von  $k_1$  in der üblichen Weise gegen  $T^{-1}$  aufgetragen und mit der von Valensi angegebenen Kurve verglichen. Die Werte stimmen befriedigend überein und liefern eine Aktivierungsenergie von 9 Kcal, entsprechen also der Reaktion  $Cu_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2 CuO$ . Aus den kubischen Kurven ergeben sich 10 Kcal.

Zur Berechnung der Spannung wurden die Schichten als gleichmäßig dick betrachtet und die Schichtdicken mit Hilfe der y-Werte von Valensi ermittelt. Sie sind also im Gebiet des reinen  $Cu_2O$  etwa um den Faktor 2 zu klein, so daß die Spannungen um den gleichen Faktor zu groß herauskommen, ohne daß sich ihr Verlauf dabei ändert.

## b) Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch Silber

Da die bisher veröffentlichten Meßwerte weit auseinander liegen, mußte die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch Silber für ie hier vorliegende Anordnung neu bestimmt werden. Dies geschah, idem ein beiderseits mit einer  $2 \mu$  dicken Silberschicht versehenes Lupferblech auf die Temperaturen 300°, 400° und 500°C erhitzt und er Sauerstoffverbrauch m ( $g/cm^2$ ) zeitlich verfolgt wurde  $^{25}$ . Die Erebnisse für die  $Cu_2O$ -Bildung unter Silber lassen sich durch Kurven er Form  $m^2 + k_3m - k_4t$  darstellen. Das lineare Glied entspricht

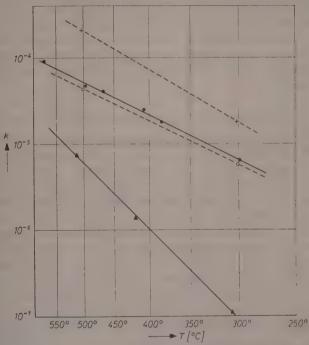


Abb. 4. Vergleich verschiedener Geschwindigkeitskonstanten k als Funktionen ler Temperatur:  $\blacktriangle--\blacktriangle$  Diffusionsgeschwindigkeit (g·em²min⁻¹) von Sauerstoff (Druck 80 mm) durch Silber (Schichtdicke  $10^{-4}$  cm)  $\circ$ --- $\circ$  Parabolische Geschwindigkeitskonstante (g·em²min⁻¹/²) der Cu-Oxydation. •---• Meßwerte von VALENSI²0. +---+ Kubische Geschwindigkeitskonstante (g·em²min⁻¹/³) für den Reaktionsbeginn

geschwindigkeitsbestimmender Diffusion durch die Silberschicht, es spielt bei den für die späteren Versuche wichtigen, kurzen Meßzeiten ullein eine Rolle. Übernimmt man den von Johnson und Larose<sup>26</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> K. Hauffe, Z. anorg. allg. Chemie 257 (1948) 279.

<sup>26</sup> F. M. G. Johnson und P. Larose, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 312.

gefundenen Zusammenhang mit Sauerstoffdruck p und Schichtdicke d-läßt sich die Konstante  $\frac{k_4}{k_3}$   $(g\cdot {\rm cm}^{-2}\cdot {\rm min}^{-1})$  auf die Form bringen:

$$rac{k_4}{k_3} = 3.2 \cdot 10^{-4} rac{\sqrt{p \, ({
m atm.})}}{d \, ({
m cm})} \, {
m exp.} \, (-18300/RT)$$
 (Abb. 4)

Der Exponent entspricht dem von Hauffe 25 gefundenen Wert, der Faktor liegt höher. Größe und Temperaturabhängigkeit der Konstanten zeigen, daß die Diffusion durch die Silberschicht bei 300° keinenenswerte Rolle spielt, bei 500° verläuft sie dagegen schon soschnell, daß die Spannungen nur während der ersten 10 Minuter (Oxydschichtdicke etwa 1,5  $\mu$ ) mit genügender Genauigkeit ausgewertet werden konnten.

## c) Verformungen bei Oxydation und Reduktion

In Vorversuchen wurden zunächst unversilberte und beiderseits versilberte Schraubenfedern einige min bei 400° im Hochvakuum getempert und dann bei 80 mm Sauerstoffdruck oxydiert. Dabei krümmten sie sich um weniger als 0,1°. Wurde der Versuch mit einseitig versilberten Federn wiederholt, bei denen sich die Schutzschicht einmal wie sonst immer auf der Innenseite, das andere Mal auf der Außenseite befand, so krümmte sich der Streifen sofort und bei beiden Experimenten in entgegengesetzter Richtung. Beide Versuchsreihen widerlegen den Einwand, die gefundenen Effekte könnten mit der von Engell<sup>27</sup> kürzlich an Eisenspiralen gefundenen Verdrillung bei der Oxydation identisch sein. Diese beruht auf dem Bestreben der fest haftenden Schichten, sich der Abnahme der Metalloberfläche anzupassen. Sie tritt an beiderseits ungeschützten Streifen auf und führt stets zum Zusammenwickeln der Spirale, sobald das Oxyd einen nennenswerten Teil des Eisens verbraucht hat. (Bei unseren Versuchen betrug die Oxydschichtdicke x selten mehr als 2% der Blechstärke a, die größten Effekte traten oft schon bei  $\frac{x}{a} = 0,002$  auf.)

Sehr aufschlußreich sind Messungen, bei denen Oxydation, Reduktion und Evakuierung sich abwechselten. Zwei für das Verhalten bei  $300\,^{\circ}$ C typische Kurven des Torsionswinkels als Funktion der Zeit sind in der Abb. 5 wiedergegeben. Wie Gl. (5) zeigt, ist die Ordinate proportional  $S\cdot x$ . Als positiv sind stets Verformungen angegeben, die

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> H. J. Engell, Acta Metallurgica 5 (1957) 695.

iner Dilatation der Schicht gegenüber der Unterlage entsprechen. Die beiden Versuche zeigen qualitativ dasselbe Verhalten, geben aber leichzeitig einen Anhaltspunkt für die geringe quantitative Reprouzierbarkeit, die jedoch vermutlich weniger an der Versuchsanordung als am System liegt.

Beim Einlassen von Sauerstoff unter einem Druck, der dem Exitenzgebiet des *CuO* entspricht (80 mm), tritt sofort eine starke Dilataon ein, deren Maximum zwischen 0,5 und 3 Minuten erreicht wird.

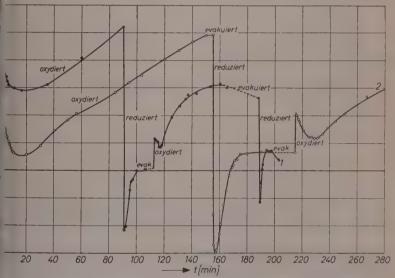


abb. 5. Zeitliche Verformung bei Oxydation, Reduktion und Evakuierung für eine Temperatur von 300 °C. Ordinate: Torsionswinkel a, Abszisse: Zeit

Die Erscheinung wird nicht durch Temperatureffekte vorgetäuscht, lie das System Silber/Kupfer/Kupferoxyd ebenfalls zu Krümmungen eranlassen würden. Die Reaktionswärme könnte während dieser Zeit ien Streifen maximal um 6° erwärmen. Dies würde aber zu einer Konraktion führen, die nach Experimenten über die Temperaturabhängigzeit der Verformung zu negativen Drehwinkeln von 0,2° oder 1,2° ühren müßte, je nachdem, ob das System nur aus Kupfer und Silber esteht oder bereits eine starke Oxydschicht besitzt. Die Abkühlung lurch das einströmende Gas ergäbe zwar eine Krümmung in der gefunlenen Richtung, diese tritt jedoch mit Stickstoff oder Wasserstoff

nicht auf. Sie würde außerdem erst dann 0,5 bzw. 3 Winkelgrade betragen, wenn die gesamte, zur Erhitzung des Gases benötigte Wärmemenge aus dem Kupferstreifen stammte. Diese Abschätzung liegt also sieher um eine Größenordnung zu hoch.

Die Dilatation geht rasch zurück, durchschreitet ein Minimum nach 5—15 Minuten und steigt dann monoton wieder an. Die Oberfläche besteht zumindest oberhalb des Minimums aus schwarzem CuO. Das

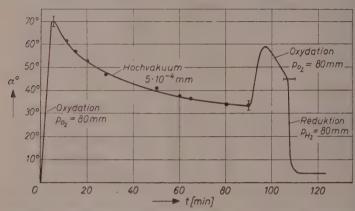


Abb. 6. Zeitlicher Verlauf der Verformung bei Oxydation, Evakuierung und Reduktion für eine Temperatur von 500°C. Ordinate: Torsionswinkel a, Abszisse: Zeit (Meßpunkte sind nur für die Behandlung in Hochvakuumeingetragen)

Verhalten zeigt deutlich, daß zu Beginn der Oxydation mehrere mechanische Spannungen verursachende Reaktionen hintereinander ablaufen (siehe Abschnitt 5d).

Wird der Sauerstoff rasch abgepumpt und dann die Apparatur sofort mit Wasserstoff gefüllt, so verschwinden die Spannungen innerhalb einer Minute. Augenscheinlich liegt der Ort der Spannungen nach längeren Oxydationszeiten nicht mehr an der Phasengrenze Metall/Oxyd, sondern in der dem Wasserstoff sofort zugänglichen CuO-Schicht auf der äußeren Oberfläche. Diese wird sehr rasch dadurch abgebaut, daß sich zunächst  $Cu_2O$ , dann Kupferkeime auf der Oberfläche bilden, die dendritisch nach innen wachsen 28. Sowie die Schicht porös ist, verliert sie ihre Spannungen.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> R. N. Pease und H. S. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 43 (1921) 2179; 44 (1922) 1637; G. Haase, P. Royen, E. Korinth und R. Louis, Angew. Chem. 69 (1957) 778.

Das Vorzeichen der Spannung kehrt sich bei der Reduktion für curze Zeit um. Dies dürfte auf Vorgängen unterhalb der Schutzschicht beruhen. Das dort gebildete  $Cu_2O$  wird nur langsam reduziert, wobei ler entstehende Wasserdampf einen starken Druck ausübt, ehe er

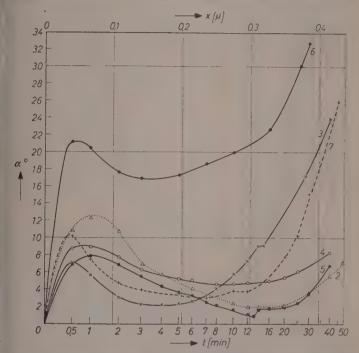


Abb. 7. Versuche bei 300°C: Verformung (Torsionswinkel) verschiedener Proben während der Oxydation als Funktion der Schichtdicke (bzw. Zeit)

entweicht. (Die negative Spannung ist etwa proportional der Versuchszeit, wie es der konstanten Bildungsgeschwindigkeit des  $Cu_2O$  während der Einwirkung von Sauerstoff entspricht.

Am Schluß der Reduktion stellt sich die Feder fast genau wieder auf ihre Anfangslage ein, das Kupfer wird also kaum über die Elastizitätsgrenze beansprucht.

Die Vorgänge bei Oxydation und Reduktion lassen sich mehrere Male wiederholen, jedoch nehmen die Verformungen bei der Oxydation ab, weil die Oberfläche durch das reduzierte Kupfer aufgerauht wird <sup>28</sup>.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Oxydschicht, wenn man ei Vakuum von  $5 \cdot 10^{-4}$  mm in der Apparatur erzeugt (vgl. Abb. 5 und 6 Hierbei geht das schwarze CuO langsam in rotes  $Cu_2O$  über, indem  $C^2$  in die Deckschicht hineinwandert. Daß die Reaktion nicht in eine

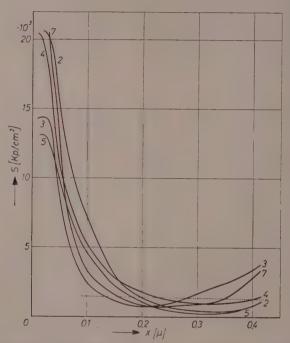


Abb. 8. Versuche bei  $300\,^{\circ}$  C: Spannung S als Funktion der Schichtdicke für die in Abb. 7 dargestellten Messungen. Punktiert: Spannung bei  $500\,^{\circ}$  C zum Vergleich (Mittelwert)

Dissoziation von CuO besteht, zeigen zwei Versuche: Werden Deckschichten aus teilweise von der Unterlage gelockertem CuO im Hochvakuum getempert, so bleiben die lockeren Gebiete schwarz, während die auf dem Kupfer haftenden zu  $Cu_2O$  reduziert werden. Ferner ist der Gewichtsverlust bei der Reduktion zu vernachlässigen: So verlor ein 2 Stunden bei  $5 \cdot 10^{-4}$  mm auf  $700^{\circ}$  erhitztes, mit CuO bedecktes Kupferblech von 3,8 mg Sauerstoff nur 0,2 mg, vermutlich nur durch Abblättern der teilweise lockeren Schicht beim Entferner aus dem Ofen.

Beide Versuche (besonders der bei  $500^{\circ}$ , Abb. 6) zeigen deutlich, laß trotz des Einbaues von weiterem Cu in die Deckschicht und der funahme ihres spezifischen Volumens (von 0.156 auf 0.172) die Spannungen erheblich zurückgehen.  $Cu_2O$  ist also im Gegensatz zu CuO

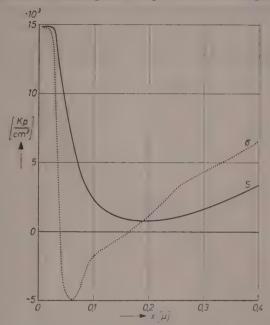


Abb. 9. Versuche bei 300° C: Spannung S und differentielle Spannung  $\sigma$  als Funktion der Schichtdicke (Versuch 3 von Abb. 8)

schon bei 300° und noch stärker bei 500° plastisch verformbar. Die Regel von Pilling und Bedworth erweist sich wieder als unzutreffend.

Wird die  $Cu_2O$ -Schicht von neuem oxydiert, steigt die Spannung nahezu auf den ursprünglichen Wert an (Abb. 6). Bei Reaktionstemperaturen von  $500\,^{\circ}$ C überschreitet sie ein Maximum, da die Silberschicht hier so stark sauerstoffdurchlässig ist, daß die Spannung in der inneren Oxydschicht die in der äußeren bald überkompensiert.

## d) Der Verlauf der Spannungen während des Schichtwachstums

In Abb. 7 ist für eine Reihe von Messungen bei 300 °C der Torsionswinkel  $\alpha$  gegen die Schichtdicke x aufgetragen. Diese wurde nach

Abschnitt 5 a aus der aufgenommenen Sauerstoffmenge berechnet. Au der Abszisse ist außerdem die Zeit als die eigentlich gemessene Variable eingetragen. Die Ordinate ist proportional  $S \cdot x$  [vgl. Gl. (5)]. Aus diesen Kurven läßt sich die Spannung als Funktion der Schichtdicke gewinnen. Dies ist in Abb. 8 geschehen.

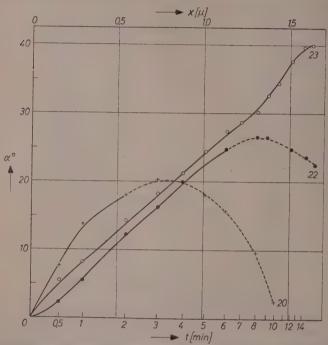


Abb. 10. Versuche bei 500°C: Verformung (Torsionswinkel) verschiedener Prober während der Oxydation als Funktion der Schichtdicke (bzw. Zeit)

Es ergibt sich, daß die Spannung bei sehr dünnen Schichten groß und annähernd konstant ist, dann sehr stark bis zu Schichtdicken von etwa  $0.3\,\mu$  abnimmt, um schließlich langsam wieder anzusteigen. Dieser Anstieg ist in Wirklichkeit noch etwas größer, da er durch die innere Oxydation unter der Schutzschicht teilweise kompensiert wird.

Die genaue Anfangsspannung ist nicht sicher festzustellen, da die Messungen bei sehr kleinen Schichtdicken zu ungenau sind und die berechnete Schichtdicke wegen der Cu<sub>2</sub>O-Bildung zu niedrig ausfällt (vgl. Abschnitt 5a). Der Grenzwert tritt jedenfalls bei Schichtdicken

unter 300 Å auf und erreicht beträchtliche Höhe. Es scheint plausibel, daß durch die hohen Spannungen in der Schicht die Transportverhältnisse zusätzlich geändert werden, was bei der Diskussion von Anlaufgesetzen beachtet werden muß<sup>8</sup>.

Noch etwas genauere Aufschlüsse über den Spannungszustand lassen sich gewinnen, wenn nicht die jeweils auf die gesamte Schichtdicke bezogene Spannung betrachtet wird, sondern die differentielle Spannung  $\sigma$  für jedes hinzukommende Schichtelement. Diese läßt

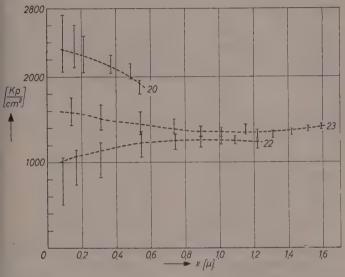


Abb. 11. Versuche bei  $500\,\mathrm{C}^{\,\circ}$ . Spannung S als Funktion der Schichtdicke (für den in Abb. 10 ausgezogen gezeichneten Bereich berechnet). Fehlergrenzen entsprechend der Unsicherheit der Oxydationsmessung

sich aus dem Ordinatenabschnitt der Tangente an die S(x)-Kurve in jedem Punkt nach Gl. (1) gewinnen. In Abb. 9 ist  $\sigma$  für eine der gemessenen Kurven angegeben. Es zeigt sich, daß eine anfängliche Druckspannung nach wenigen 100 Å durch Zugspannungen abgelöst wird, deren Maximum im Wendepunkt der  $S \cdot x$  (x)-Kurve liegt. Schließlich nimmt die Zugspannung wieder ab, erreicht den Wert 0 und es folgt wieder eine ständig zunehmende Druckspannung.  $\sigma$  verhält sich qualitativ ähnlich wie der Torsionswinkel.

Die Kurven lassen sich folgendermaßen deuten: Die hohe Anfangs-Spannung beruht auf der Lösung von Sauerstoff in Kupfer sowie der Bildung einer anfangs amorphen oder mit deformiertem Gitter aufwachsenden  $Cu_2O$ -Schicht. Diese rekristallisiert oder wird plastisch, wobei die differentielle Spannung ihr Minimum erreicht. Gleichzeitig bildet sich CuO, dessen Kristallite seitlich zusammenwachsen, wobei erneut Druckspannungen auftreten, besonders, wenn Risse in den Schichten entstehen, die auch für Sauerstoff durchlässig sind  $^{10}$ .

Bei 500° C steigt der Torsionswinkel viel langsamer mit der Zeit an (Abb. 10). Berechnet man in gleicher Weise die Spannung als Funk-

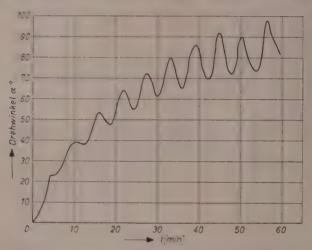


Abb. 12. Tersionswinkel a als Funktion der Zeit während der Oxydation beischwankender Temperatur:  $T=400\pm20\,^{\circ}\mathrm{C}$ 

tion der Schichtdicke (Abb. 11), so zeigt sich ein völlig anderes Verhalten: Das Oxyd ist leicht plastisch verformbar. Die Spannung bleibt niedrig und ist nur wenig von der Schichtdicke abhängig. Hier spielen also augenscheinlich Vorgänge an der Phasengrenze Metall/Oxyd kaum eine Rolle. Die Abnahme der Spannung nach längeren Versuchszeiten wird wieder durch den mangelhaften Schutz durch die Silberschicht vorgetäuscht.

Die Vorstellung, daß die Spannungen in dickeren Schichten ansteigen, weil die Kristallite gegeneinander wachsen, läßt sich durch Versuche mit mechanischer Beanspruchung der Schichten stützen. Wird der Ofen durch das im Zentrum angebrachte Thermoelement geregelt und nur mit einer Wicklung geheizt, so schwankt die Temperatur in regelmäßigen Intervallen um etwa  $\pm$  20°. Der oxydbedeckte Streifen krümmt sich dabei wie ein Bimetallregler. Durch diese ständige mechanische Beanspruchung entstehen Fugen an den Kristallitgrenzen, an denen die Kristalle weiterwachsen können. Die Folge ist, daß beträchtlich höhere Spannungen auftreten als an Systemen, die bei völlig konstanter Temperatur oxydierten (Abb. 12).

Die Versuche werden mit einer anderen Meßmethode und an einfacheren Systemen fortgesetzt.

Herrn Prof. Wever und der Karlsruher Hochschulvereinigung danken wir für die Möglichkeit, eine Reihe von Versuchen im Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, durchzuführen, Herrn Dr. H. J. Engell für entgegenkommende Hilfe und manche Diskussion, dem Verband der Chemischen Industrie für eine finanzielle Zuwendung.

Karlsruhe, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H.

# Über die Anwendung von Salzbrücken bei elektrochemischen Messungen

Von

#### M. KAHLWEIT

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. 11. 57)

#### Zusammenfassung

Bei elektrochemischen Messungen dürfen Salzbrücken nur dann verwendet werden, wenn die Diffusionspotentiale an den Brückenverschlüssen von den Konzentrationen der Meßlösungen unabhängig sind.

Ein Beispiel für das Versagen von Salzbrücken ist der sogenannte Suspensionseffekt. Es wird gezeigt, daß dieser Effekt auf die Potentialdifferenz an derjenigen KCl-Brücke zurückgeführt werden kann, die in die Suspension eintaucht. Dieses Ergebnis wird mit Messungen an gemahlenem Ionenaustauscherharz verglichen.

Der mittlere Aktivitätskoeffizient  $f_{MeX}$  eines Elektrolyten MeX läßt sich bekanntlich in einer elektrochemischen Kette der Form

$$X/MeX/Me$$
 (K 1)

bestimmen, wenn sich die Potentialsprünge an den beiden Elektroden X und Me entsprechend den Aktivitäten der  $X(^-)$ - bzw.  $Me(^+)$ -Ionen reversibel einstellen. Bei manchen Untersuchungen, insbesondere den konventionellen pH-Bestimmungen, wird nun die direkt eintauchende X-Elektrode durch eine andere ersetzt, die sich in einer Lösung konstanter Zusammensetzung befindet und mit der Meßlösung durch eine Salzbrücke verbunden ist. Ein anderer Fall ist der, daß in einer Doppelkette der Form

$$X/MeX(c_1)/Me - Me/MeX(c_2)/X$$
 (K 2)

in der an Stelle der beiden Me-Elektroden eine für Me(+)-Ionen semipermeable Phase getreten ist, wieder die beiden direkt eintauchenden X-Elektroden durch solche mit konstanten Potentialsprüngen

und Salzbrücken ersetzt werden, wie etwa bei EMK-Messungen an Membranen. In beiden Fällen addieren sich zu den EMK der Ketten die Diffusionspotentiale an den Brückenverschlüssen, und es ist viel darüber diskutiert worden, ob die in der Elektrochemie übliche Vernachlässigung dieser Diffusionspotentiale zulässig ist. Die Frage ist dabei nicht, ob die Diffusionspotentiale klein sind neben den anderen Potentialdifferenzen der Ketten, sondern vielmehr, ob sie von den Konzentrationen der Meßlösungen unabhängig sind. Die Antwort darauf wird sowohl von der Zusammensetzung der Lösungen als auch der Art der verwendeten Brückenverschlüsse abhängen.

Ein Beispiel für das Versagen von Salzbrücken ist der sogenannte "Suspensionseffekt", der von Pallmann und Wiegner¹ gefunden wurde. Die beiden Autoren versuchten den pH einer Suspension zu bestimmen und stellten dabei fest, daß die EMK der Kette verschieden groß war, je nachdem ob die Salzbrücke ihrer Kalomelelektrode in die Suspension eintauchte oder aber in deren Gleichgewichtslösung. Bezeichnen wir die EMK der Kette

Kalomelelektrode/
$$KCl_{ges}$$
/Suspension/Glaselektrode (K 3)
(1) (2)

mit  $\Delta \varphi_{(K3)} = \varphi_1 - \varphi_2$ , und die der Kette

mit 
$$\Delta \varphi_{(K4)} = \varphi_4 - \varphi_3$$
, so wurde  $\Delta \varphi_S = \Delta \varphi_{(K3)} - \Delta \varphi_{(K4)} \neq 0$  gefunden.

Dieser Effekt ist dann auch noch von anderen Autoren untersucht worden, ohne daß jedoch eine befriedigende Erklärung gegeben werden konnte. In den letzten Jahren schließlich entspann sich eine Diskussion über die Deutung des Effektes, die dann von Overbeek2 zu einem Abschluß geführt wurde.

Der Suspensionseffekt ist identisch mit der EMK der Doppelkette Kalomelel./Suspension/Glas--Glas/Gleichgew.Lg./Kalomelel.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Pallmann, Kolloid-Beih. 30 (1930) 334. — G. Wiegner und H. Pall-MANN, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde A 16 (1930) 1. - G. Wiegner, Kolloid-Z. 51 (1930) 49.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> J. Th. G. Overbeek, J. Colloid. Sci. 8 (1953) 593; Prog. Biophysics 6 (1956) 57 (siehe dort auch weitere Literatur).

Da aus thermodynamischen Gründen die Spannung zwischen den beiden Glaselektroden Null sein muß, ist  $\Delta \varphi_S = \varphi_1 - \varphi_4$ . Da ferner die beiden Kalomelelektroden in identische Lösungen eintauchen, heben sich die beiden Elektrodenreaktionen heraus, und die EMK der Kette K 5 setzt sich ausschließlich aus den Potentialdifferenzen an den drei Phasengrenzen I, II und III zusammen

$$KCl_{ges'}$$
Suspension/Gleichgewichtslösung/ $KCl_{ges}$  (K 6)  
(1) I (2) II (3) III (4)

Die EMK dieser Kette kann man nun als Summe der beiden Diffusionspotentiale an den Phasengrenzen I und III, d. h. an den beiden KCl-Brücken, berechnen. Overbeek hat in seiner Arbeit diese Rechnung durchgeführt. Zur Auswertung seines Ergebnisses (Gl. 52 auf S. 77 in Prog. Biophysics) hat er dann die Annahme gemacht, daß auch an den Phasengrenzen I und III die Konzentration aller Komponenten mit Ausnahme der des KCl konstant bleibt. Mit dieser Annahme kommt er zu dem Ergebnis, daß der Suspensionseffekt bei idealen Lösungen identisch ist mit der Donnan-Spannung an der Phasengrenze II:

$$\Delta \varphi_S = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\rm Gl. gew. Lg.}^K}{c_{\rm Suspension}^K} \,. \tag{1}$$

Wir wollen nun in dieser Arbeit zeigen, daß man den Suspensionseffekt in einfachen Fällen auch ohne diese Annahme streng berechnen kann: Handelt es sich bei dem Elektrolyten in der Suspension gleichfalls um KCl, so ist die EMK der Kette K 6 gegeben durch

$$F(\varphi_1 - \varphi_4) = \int_{t}^{4} (t^K d\mu^K - t^{Cl} d\mu^{Cl}).$$
 (2)

Subtrahiert man rechts die Identität

$$0 = \int_{-1}^{4} (t^{K} + t^{Cl}) d\mu^{K}, \qquad (3)$$

so wird

$$F(\varphi_1 - \varphi_4) = -\int_1^4 t^{Cl} (d\mu^E + d\mu^{Cl})$$
 (4)

und mit der Festsetzung

$$1/2 \left( \mu^{K} + \mu^{Cl} \right) = \mu^{KCl} \tag{5}$$

$$F(\varphi_1 - \varphi_4) = -2 \int_0^4 t^{Cl} d\mu^{KCl}$$
 (6)

Da an der Phasengrenze II nach Voraussetzung für alle beweglichen Ionenarten Gleichgewicht herrschen soll, ist dort

$$d\mu_{\rm II}^{\it KCl} = 0. \tag{7}$$

Dadurch reduziert sich der Ausdruck für die EMK auf die beiden Integrale

$$F(\varphi_1 - \varphi_4) = -\int_1^2 2t^{Cl} d\mu^{KCl} - \int_3^4 2t^{Cl} d\mu^{KCl}.$$
 (8)

Mit  $\Sigma t^i = 0$  und unter Beachtung von Gl. 7 wird

$$F(\varphi_1 - \varphi_4) = \int_1^2 (t^K - t^{Cl}) d\mu^{KCl} + \int_3^4 (t^K - t^{Cl}) d\mu^{KCl}.$$
 (9)

Die EMK des Suspensionseffektes ist damit auf zwei Integrale zurückgeführt, von denen sich das erste auf die Phasengrenze KCl-Brücke — Suspension, und das zweite auf die Phasengrenze KCl-Brücke — Gleichgewichtslösung bezieht. Dieses zweite Integral dürfen wir als Diffusionspotential an der KCl-Brücke interpretieren, da in verdünnten wäßrigen KCl-Lösungen

$$c^{K} = c^{Cl} = c^{KCl} \text{ und } f^{K} = f^{Cl} = f^{KCl}$$
 (10)

gesetzt werden darf. Dann aber ist

$$\int_{3}^{4} t^{K} d\mu^{K} - t^{Cl} d\mu^{Cl} = \int_{3}^{4} (t^{K} - t^{Cl}) d\mu^{KCl}. \tag{11}$$

Wie wir im experimentellen Teil zeigen werden, hat dieses Diffusionspotential an der *KCl*-Brücke in der wäßrigen Lösung praktisch den Wert Null. Wir können es daher vernachlässigen und erhalten für den Suspensionseffekt somit den Ausdruck

$$\Delta \varphi_S = \frac{RT}{F} \int_{1}^{2} (t^K - t^{Cl}) d \ln a^{KCl}. \tag{12}$$

Da an der Phasengrenze II Gl. 7 gilt, können wir dafür auch schreiben

$$\Delta \varphi_S = \frac{RT}{F} \int_1^3 (t^K - t^{Cl}) d \ln a^{KCl}. \tag{13}$$

Dieser Ausdruck darf nun nicht auch als Diffusionspotential interpretiert werden, da die Gl. (10) in der Suspension im allgemeinen nicht

gelten wird. Er stellt vielmehr die Summe aus den beiden Donnan-Spannungen an den Phasengrenzen I und II, sowie dem Diffusionspotential im Inneren der Suspension dar. Verhält sich die Suspension nun als weitgehend semipermeable Phase, erfolgt also z. B. der Ladungstransport innerhalb der Suspension praktisch nur durch die Kationen, so wird  $t^K \approx 1$  und

$$\Delta \varphi_S = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\rm Gl, gew. Lg.}^{KCl}}{a_{\rm ges}^{KCl}}.$$
(14)

Grundsätzlich jedoch treten bei dieser Beschreibung immer zwei Donnan-Spannungen auf und der Versuch, den Suspensionseffekt als

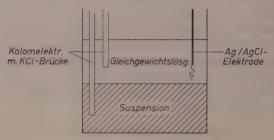


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung des Suspensionseffektes

einen einzelnen Potentialsprung zu beschreiben, ist thermodynamisch nicht zulässig.

Daß eine Anwendung von Salzbrücken bei der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten in Suspensionen nicht zum Ziele führen kann, können wir auch experimentell zeigen:

Als Suspension haben wir gemahlenen Kationenaustauscher verwendet. Dieses Material hatten wir in einer früheren Arbeit $^3$  in Form fester Membranen kondensiert und sein elektrochemisches Verhalten untersucht. Dieses Harz wurde in einer Kolloidmühle zermahlen und vom kolloidalen "Mehl" gereinigt, so daß schließlich eine sich in wenigen Minuten absetzende Suspension übrig blieb. Diese Suspension wurde mit vorgegebenen KCl-Lösungen ins Gleichgewicht gerührt und dann in ein Becherglas gefüllt. In die sich absetzende Suspension tauchte die KCl-Brücke einer Kalomelelektrode ein, in die Gleich-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> M. Kahlweit, Z. physik. Chem. Neue Folge 6 (1956) 45.

gewichtslösung die Brücke einer zweiten Kalomelelektrode sowie eine direkt eintauchende Ag/AgCl-Elektrode<sup>4</sup>.

Für die EMK der Kette

$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{ges}/Suspension/Gleichgew.Lg./AgCl/Ag$$
 (K7) (1) (2) (3) (4) (5) (6)

gilt streng

$$\varphi_{1} - \varphi_{6} = \underbrace{(E_{01} - E_{06} + \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{a_{5}^{KCl}}{a_{2}^{KCl}} + \int_{8}^{4} (t^{+} - t^{-}) d \ln a^{KCl} \right\}}_{8}. \quad (15)$$

Dabei ist angenommen, daß auch unmittelbar an der Phasengrenze 2/3 Gleichgewicht eingetreten ist. Diese Annahme ist jedoch nicht einschränkend<sup>5</sup>.

Das Integral in Gl. (15) ist also identisch mit dem Ausdruck, den wir für den Suspensionseffekt gefunden hatten. Die Aktivitäten des KCl in Lösung 2 und 5 können berechnet werden. Damit lassen sich die in der dritten Spalte von Tab. 1 zusammengestellten Werte für das Integral berechnen.

Tabelle 1. Suspensionseffekt an gemahlenem Kationenaustauscher bei 25°C

Gleichgew. Lg. $m \begin{bmatrix} \text{mol} \\ 10^3 \text{cm}^3 \text{Lg} \end{bmatrix}$	EMK (K7) [mV]	$arDelta arphi_s$ (ber.) [mV]	$\begin{bmatrix} \text{EMK (K8)} = \Delta \varphi_{\mathfrak{s}} \\ [\text{mV}] \end{bmatrix}$
10-3	- 284	- 130	- 129
10-2	172	- 74	- 71
10-1	- 74	31	- 28
1	5	→ 6	2

 $<sup>^4</sup>$  Dabei ist es gleichgültig, in welche der beiden Phasen die Ag/AgOl-Elektrode eintaucht, da die Potentialdifferenz zwischen direkt ansprechenden Elektroden, die in zwei im Gleichgewicht befindliche Phasen eintauchen, Null sein muß.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Mit dieser Annahme wird im Vergleich mit Gl. (12)

Für die EMK der Kette

$$(1) \qquad (2) \qquad (3) \qquad (4) \qquad (5) \qquad (6)$$

gilt streng

$$\varphi_{1} - \varphi_{6} = \frac{R T}{F} \left\{ \int_{3}^{4} (t^{+} - t^{-}) d \ln a^{RCl} + \int_{5}^{6} (t^{+} - t^{-}) d \ln a^{RCl} \right\} = \Delta \varphi_{S}. \tag{16}$$

Auch hierbei ist an der Phasengrenze 2/3 Gleichgewicht angenommen worden. Vernachlässigen wir wieder das Diffusionspotential an der

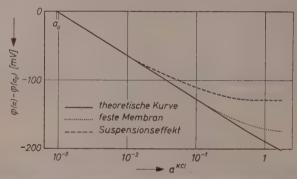


Abb. 2.  $\Delta \varphi - c$ -Kurven für einen Kationenaustauscher als feste Membran und als Suspension [aufgetragen ist die EMK der Kette Kalomelelektr. m. KCl-Brücke / KCl (a) / Membran / KCl (a<sub>0</sub>) / Kalomelelektr. m. KCl-Brücke]

rechten KCl-Brücke, also das zweite Integral, so ist die an dieser Kette gemessene EMK identisch mit der Potentialdifferenz, die wir aus den EMK-Werten von Kette (K 7) berechnet haben. Innerhalb der bei dieser Versuchsanordnung zu erwartenden Meßfehler stimmen auch beide Wertereihen (Spalte 3 und 4 in Tab. 1) gut überein.

Kette (K 8) entspricht der Behandlung der Suspension als semipermeable Phase. Wir können damit ihr Verhalten mit dem des gleichen Materials in Form einer festen Membran vergleichen<sup>3</sup>.

In Abb. 2 sind die  $\Delta \varphi$ -c-Kurven für den Kationenaustauscher in den beiden Zustandsformen im Vergleich zu einer ideal semipermeablen Membran (Gl. 11) aufgetragen.

Man sieht, daß sieh auch der gemahlene Austauscher bei kleinen Konzentrationen noch wie eine semipermeable Phase verhält. Werden edoch die KCl-Konzentrationen in den Außenlösungen höher, überzehmen auch die Cl-Ionen innerhalb der Suspension einen Teil des Ladungstransportes, und das ideale Membranpotential bricht schneller zusammen als bei der festen Membran.

Mit der Versuchsanordnung auf Abb. 1 ergibt sich zugleich auch die Möglichkeit, die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionspotentials in derjenigen KCl-Brücke zu prüfen, die in die wäßrige KCl-Lösung eintaucht.

Für die EMK der Kette

Kalomelelektrode/
$$KCl_{ges}$$
  $KCl$   $(c_3)/AgCl/Ag$  (1) (2) (3) (4) (K 9)

gilt streng

$$p_{1} - \varphi_{4} = (E_{01} - E_{04}) + \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{a_{3}^{KCl}}{a_{2}^{KCl}} + \int_{\frac{5}{2}}^{\frac{3}{2}} (t^{+} - t^{-}) d \ln a^{KCl} \right\}. \quad (17)$$

Weiter folgt mit  $\varphi_1 - \varphi_4 = E$ 

$$E - \Delta E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_3^{KCl} = \frac{RT}{F} \left\{ -\ln a_{\text{ges}}^{KCl} + \int_2^3 (t^+ - t^-) d \ln a^{KCl} \right\}. (18)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist konstant. Mißt man also die EMK der Kette K 9 als Funktion von  $c_3$  und trägt dann den Ausdruck auf der linken Seite unter Verwendung der Literaturwerte für die Aktivitätskoeffizienten von KCl gegen  $c_3$  auf, so wird diese Kurve nur solange parallel zur  $c_3$ -Achse verlaufen, als auch das Diffusionspotential an dem Brückenverschluß, das Integral auf der rechten Seite, konstant bleibt.

Mit der Konzentrationsabhängigkeit von Diffusionspotentialen haben sich unter anderer Fragestellung schon Szabó sowie Hermans beschäftigt. Bei ihnen ging es darum, mit Hilfe einer elektrochemischen Kette mit Überführung die Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten zu bestimmen, wobei das Diffusionspotential berechnet wurde. Dieses Verfahren erwies sich jedoch wegen der relativ großen Fehler bei der Berechnung der Diffusionspotentiale als unzweckmäßig. Bei uns ist

Z. SZABÓ, Z. physik. Chem., Abt. A 174 (1935) 22, 33; 176 (1936) 125.
 J. J. HERMANS, Z. physik. Chem., Abt. A 176 (1936) 55, 131.

die Fragestellung umgekehrt: Wir entnehmen die Aktivitätskoeffizienten der Literatur, berechnen also die Elektrodenpotentiale und messen dann die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionspotentiale

Der Brückenverschluß unserer Kalomelelektrode bestand aus einem eingeschmolzenen Asbestfaden. Die beiden Elektroden wurden in eir Becherglas mit der Meßlösung eingetaucht, und die EMK unmittelbar nach Abstellen der Rührung stromlos gemessen. Alle Messunger wurden bei 25 °C ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der ersten Spalte von Tab. 3 zusammengestellt. Berücksichtigt man die Tatsache, daß der Ausdruck  $\frac{RT}{F}$  In  $a\frac{KCl}{ges}$  einem Potential von 22,8 mV entspricht, so ergibt sich, daß das Integral praktisch den Wert Null hat. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da ja dieses Integral in verdünnten Lösungen mit dem Diffusionspotential an der KCl-Brücke identisch ist.

Handelt es sich bei den Kationen in der Meßlosung nicht um  $K^+$ -Ionen, sondern um andere einwertige  $Me^+$ -Ionen, so gilt für die EMK der Kette K 9

$$\varphi_{1} - \varphi_{4} = (E_{01} - E_{04}) + \frac{RT}{F} \left\{ \ln \frac{a_{3}^{Cl}}{a_{2}^{Cl}} + \int_{2}^{3} t^{K} d \ln a^{K} + t^{Me} d \ln a^{Me} - t^{Cl} d \ln a^{Cl} \right\}. \quad (19)$$

Nach dem Ergebnis mit den Versuchen mit KCl-Lösungen liegt es nahe, auch hier versuchsweise

in Phase 2 
$$a^{Cl} = a^{RCl}$$
 (20a)

und in Phase 3 
$$a^{Cl} = a^{MeCl}$$
 (20b)

zu setzen. Dann ergibt sich

$$E - \Delta E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_3^{MeCl} = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{ges}}^{KCl} + \Delta \varphi_{\text{Diff}}.$$
 (21)

Auch hier ist der erste Term auf der rechten Seite konstant. Also kann man wieder die EMK der Kette als Funktion von  $c_3^{MeCl}$  messen und durch Auftragung des Ausdruckes auf der linken Seite gegen  $c_3^{MeCl}$  die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionspotentials am Brückenverschluß prüfen. Wir haben diese Messungen für HCl und  $NH_4Cl$  ausgeführt. Die Ergebnisse sind wieder in Tab. 3 zusammengestellt<sup>7</sup>.

 $<sup>^7</sup>$  Diese Überlegungen können auch auf den Suspensionseffekt übertragen werden für den Fall, daß es sich dort um andere Elektrolyte als KCl handelt.

Die zur Auswertung notwendigen Aktivitätskoeffizienten für  $VH_4Cl$  in wäßrigen Lösungen bei 25 °C waren für diese Konzentration sicht bekannt, da für Präzisionsmessungen mittels elektrochemischer Ketten reversible Elektroden für die  $NH_4^+$ -Ionen fehlen. Wir haben laher diese Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe einer Kationenaustauschermembran bestimmt. Dieses Verfahren ist in einer früheren Arbeit beschrieben und geprüft worden 3.

Tabelle 2. Aktivitätskoeffizienten von NH<sub>4</sub>Cl in H<sub>2</sub>O bei 25°C

m	f	m	f
$   \begin{array}{r}     10^{-3} \\     2 \cdot 10^{-3} \\     5 \cdot 10^{-3}   \end{array} $	0,965 0,95 <sub>0</sub> 0,92 <sub>6</sub>	$   \begin{array}{c}     10^{-2} \\     2 \cdot 10^{-2} \\     5 \cdot 10^{-2} \\     10^{-1}   \end{array} $	0,90 <sub>2</sub> 0,87 <sub>0</sub> 0,81 <sub>6</sub> 0,76 <sub>3</sub> <sup>8</sup>

Auf dem gleichen Weg folgt für die EMK an der Kette K 9 für den Fall zweiwertiger Kationen  $Me^{++}$ :

$$E - \Delta E_0 - \frac{RT}{F} \ln (2 \text{ mf})_3^{MeCl_z} = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{ges}}^{\text{ECl}} + \Delta \varphi_{\text{Diff}}.$$
 (22)

Die Ergebnisse für unsere Messungen an  $BaCl_2$  und  $SrCl_2$  sind wieder in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionspotentials an KCl-Brücken in verschiedenen wäβrigen Elektrolytlösungen bei 25°C

[In den Spalten sind die Werte für die Ausdrücke auf den linken Seiten von Gl. (18) bzw. (21) und (22) zusammengestellt]

m	KCl	HCl	$NH_4Cl$	$BaCl_2$	$SrCl_2$
10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-1</sup>	$-22,_{1}$ $-23,_{1}$ $-23,_{4}$	$-22,_{5}$ $-23,_{2}$ $-23,_{9}$	23, <sub>4</sub> 24, <sub>5</sub> 25, <sub>5</sub>	$-23,_{2}$ $-22,_{7}$ $-21,_{5}$	$ \begin{array}{c c} -22,_{6} \\ -23,_{2} \\ -23,_{0} \end{array} $

Es ergibt sich, daß das Diffusionspotential in allen Fällen in der Größenordnung weniger Millivolt liegt und von den Konzentrationen der Meßlösungen praktisch nicht abhängt.

Es muß jedoch betont werden, daß Tab. 3 keinesfalls Allgemeingültigkeit beanspruchen kann, sondern ausschließlich für die von uns

<sup>\*</sup> Robinson und Stokes fanden für 0,1 molare Lösungen f=0,770. R. A. Robinson und R. H. Stokes, Electrolyte Solutions. London 1955.

verwendeten Brückenverschlüsse gilt. Wir wollten lediglich zeigen daß man bei der Verwendung von KCl-Brücken nach Möglichkeit eine experimentelle Prüfung in der beschriebenen Art durchführen sollte um nicht durch irrtümliche Annahmen über die Größe des Diffusions potentials an den Brücken die Interpretation der Meßergebnisse zu gefährden. Das gilt insbesondere für Potentialmessungen in biologischen Systemen, da man es dort im allgemeinen nicht mehr mit wäßrigen Lösungen einfacher Elektrolyte zu tun hat, so daß in biologischen Lösungen sehr wohl Effekte von der Art des Suspensionseffektes auftreten und die Potentialmessungen wertlos machen können.

Die Versuche wurden von Herrn K. Ernst ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle dafür danken möchte.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

# Zur Gleichgewichtsmessung von Äthanol-Wasser-Gemischen bei Zusatz von Kaliumazetat im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen

Von

R. KLAR und A. SLIWKA Mit 3 Abbildungen im Text (Eingegangen am 10, 12, 57)

Rinäre Flijssinkeitsnemische lassen sich

Binäre Flüssigkeitsgemische lassen sich durch fraktionierte Destillation nur schwer trennen, wenn die Siedepunkte der reinen Komponenten nahe beieinander liegen und ihre relative Flüchtigkeit im ganzen Mischungsbereich nahe bei 1 liegt. Bilden die beiden Komponenten ein azeotropes Gemisch, so wird ihre Trennung durch einfache fraktionierte Destillation prinzipiell unmöglich. Fügt man jedoch dem zu trennenden binären Gemisch einen dritten Stoff hinzu, der das Partialdruckverhältnis der beiden ursprünglichen Komponenten ändert, so kann man häufig die destillative Trennung ohne Schwierigkeiten durchführen. Mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen ist es oft möglich, bei Benutzung weniger experimenteller Angaben, eine geeignete Zusatzkomponente für ein Trennproblem zu finden<sup>1</sup>.

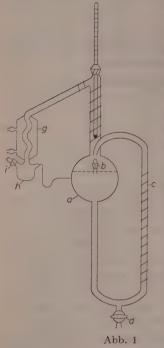
Wir untersuchten am System Äthanol-Wasser, das bei 95,5 Gew.-% einen azeotropen Punkt aufweist, den Einfluß wechselnder Kaliumazetatzusätze. Da man, wie die bekannte Gleichgewichtskurve dieses Systems zeigt, durch Rektifikation leicht eine Anreicherung bis etwa 85 bis 90 Gew.-% Alkohol erhalten kann, beschränkten wir uns auf den Bereich von etwa 90 bis 100 Gew.-%.

Die Versuche führten wir in einer abgeänderten Gleichgewichtsapparatur mit Umlaufheizung nach D. F. Othmer<sup>2</sup> durch (Abb. 1). Zu einem Äthanol-Wassergemisch wurden wechselnde Mengen Kalium-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W. Jost, Z. Naturforsch. 1 (1946) 576.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> D. F. Othmer, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 20 (1928) 743.

azetat in den Kolben a zugefügt, die jeweils einer Konzentration vor etwa 11,0; 14,0; 17,5 und 20,0 Gew.-% Salz entsprachen. Durch die



Heizwicklung c wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt, wobei aus der Mündung des Rohres c ständig ein Dampf-Flüssigkeitsstrahl gegen den Kolbeninhalt gerichtet war, der eine kräftige Durchmischung desselben gewährleistete. Der abziehende Dampf kondensierte im Kühler g und gelangte über das etwa 1 ml fassende Kölbehen h durch eine Kapillare wieder in den Kolben a zurück.

Nach etwa 45 Minuten war das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit eingestellt und zur Analyse desselben wurden aus h und a durch die zugehörigen Schliffe i und b Proben entnommen. Der Alkoholgehalt des binären (Destillat) bzw. ternären Gemisches (Blaseninhalt) ergab sich indirekt durch Bestimmung des Wasserbzw. Wasser-Kaliumazetatgehaltes. Die Analyse des Wassers erfolgte durch Titration mit Karl-Fischer-Lösung³, während der Salzgehalt mit Hilfe eines

Kationenaustauschers durch Titration der abfließenden Essigsäure ermittelt wurde.

Die Zusammenstellung der Werte zeigt Tab. 1. Die Abhängigkeit des Trennfaktors  $\alpha$  von der Alkoholkonzentration bei konstantem Salzzusatz ist aus Abb. 2 ersichtlich, wobei für den Trennfaktor gilt

$$\alpha = \frac{\frac{y}{1-y}}{\frac{x}{1-x}}$$

 $y={
m Molenbruch\ des\ Äthanols\ im\ Dampf}$ 

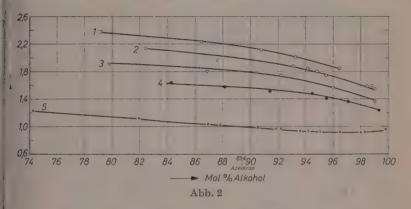
1-y= Molenbruch des Wassers im Dampf

x = Molenbruch des Äthanols in der Flüssigkeit

1-x= Molenbruch des Wassers in der Flüssigkeit

 $<sup>^3</sup>$  Eberius, Wasserbestimmung m. Karl-Fischer-Lösung, Springer, Berl. 1954.

Die Trennfaktordaten für Äthanol-Wassergemische ohne Salzzusatz stammen ebenfalls aus Versuchen mit obiger Gleichgewichtsapparatur. Vergleicht man die  $\alpha$ -Werte der Systeme mit und onne Salzzusatz, so läßt sich ein deutlicher Unterschied feststellen.



In einer kontinuierlich arbeitenden Rektifizierkolonne mit 15 Schlitzböden aus V 2A-Stahl von 30 mm Durchmesser (Abb. 3) überprüften wir in mehreren Versuchen im Laboratoriumsmaßstab die in Abb. 2 erhaltenen Gleichgewichtswerte. Das mittlere Ver-

stärkungsverhältnis  $s_m$  der Kolonne wurde mit Hilfe der beiden Testgemische Benzol-Äthylenchlorid und Äthanol-Wasser bestimmt. Bei Benzol-Äthylenchlorid erhielten wir für  $s_m$ : 0,83 bis 0,73, bei Äthanol-Wasser 0,95 bis 0,85 bezogen auf Dampfgeschwindigkeiten von 15 bis 30 cm/sec.



Abb. 3

Die Einspeisung des wäßrigen Alkohols (85 bis 90 Gew.- %) erfolgte durch eine Dosiervorrichtung

bei Siedetemperatur unterhalb des ersten Kolonnenbodens, so daß die gesamte Kolonne als Verstärkerteil diente. Das Salz wurde in einem geheizten Mischgefäß im Rücklauf gelöst und in Form der gesättigten alkoholischen Lösung auf den Kopf der Kolonne aufgegeben. Unter anderem fanden wir bei einer Sumpfkonzentration von 85 Gew.-% bei einem Rücklaufverhältnis von 2,5 im Destillat Alkohol von 99,9 Gew.-%.

Die in Tab. 1 und Abb. 2 wiedergegebenen Gleichgewichtsdaten erlauben eine quantitative Überprüfung des Alkoholentwässerungsverfahrens, bei dem mit Kaliumazetat als Zusatzkomponente gearbeitet wird.

Tabelle 1. Messungen am System Äthylalkohol-Wasser mit Kaliumazetat

37	Alkoholgehalt in				Kalium-	m	
Ver-	1		Flüssigkeit bez. auf AlkH <sub>2</sub> O			Trenn-	
such					azetat	faktor	
Nr.	Gew%	Mol-%	Gew%	Mol-%	Gew%	α	
	, ,			1	1	1	
1	99,79	99,46	99,74	99,33	11,02	1,24	
2	99,14	97,82	98,83	97,05	11,23	1,36	
3	98,70	96,75	98,20	95,50	10,78	1,41	
4	98,49	96,22	97,78	94,51	11,16	1,48	
5	97,61	94,10	96,44	91,37	11,00	1,51	
6	96,77	92,13	95,00	88,13	10,94	1,58	
7	96,85	92,32	95,07	88,29	11,30	1,59	
8	95,72	89,75	93,20	84,27	10,82	1,63	
9	99,72	99,28	99,61	99,01	14,38	1,37	
10	98,97	97,40	98,39	95,97	14,12	1,57	
11	98,14	95,37	96,79	92,18	14,20	1,75	
12	96,82	92,25	94,42	86,87	14,14	1,80	
13	95,09	88,33	91,00	79,82	14,00	1,91	
14	99,74	99,35	99,60	98,99	17,39	1,55	
15	99,60	98,99	99,38	98,43	17,20	1,58	
16	99,70	99,25	99,54	98,82	17,37	1,59	
1.7	98,94	97,33	98,18	95,46	17,47	1,74	
18	98,82	97,05	97,90	94,79	17,43	1,80	
19	98,79	96,72	97,62	94,14	17,53	1,84	
20	98,49	96,22	97,20	93,13	17,47	1,88	
21	97,28	93,31	94,79	87,67	17,06	1,96	
22	96,26	90,97	92,31	82,43	17,26	2,14	
23	99,23	98,05	98,59	96,47	19,19	1,85	
24	98,61	96,52	97,25	93,25	20,05	2,01	
25	98,17	95,45	96,20	90,83	20,06	2,12	
26	97,33	93,46	94,26	86,45	20,12	2,24	
27	95,87	90,07	90,68	79,18	19,67	2,38	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Ver-		Alkoholgehalt in			Kalium- azetat	Trenn- faktor α	
such Dampf		npf	Flüssigkeit bez. auf AlkH <sub>2</sub> O				
Nr.	Gew%	Mol%	Gew%	Mol%	Gew%		
ohne Kaliumazetat							
1	99,89	99,73	99,90	99,74	]	(0,96)	
2	99,27	98,16	99,33	98,31		0,92	
3	99,13	97,82	99,20	98,00		0,92	
4	98,48	96,20	98,60	96,50		0,92	
5	97,86	94,70	98,01	95,06		0,93	
6	97,50	93,86	97,64	94,19		0,94	
7	97,23	93,22	97,40	93,60		0,94	
8	96,70	91,99	96,81	92,22		0,97	
9	96,55	91,63	96,64	91,84		0,97	
10	96,02	90,42	96,08	90,55		0,98	
11	94,97	88,07	94,86	87,83	1	1,02	
12	94,58	87,21	94,44	86,92		1,03	
13	92,85	83,55	92,05	81,95		1,12	
14	89,98	77,80	88,03	74,25		1,23	

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

# Einige Messungen zur Thermodiffusion an Polyvinylacetat in Lösung — Entmischungskoeffizienten des Polyvinylacetats

Von

#### G. LANGHAMMER und H. FÖRSTER

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. 1. 58.)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Thermodiffusion gelöster Makromoleküle wurde Polyvinylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln in einer Anordnung nach Clusius-Dickel¹ bzw. Korsching und Wirtz² untersucht. Betreffs des Grundsätzlichen, der Theorie, der Apparatur und Meßmethodik verweisen wir auf die ausführlichen Darlegungen an anderer Stelle³.

### Experimentelles

### 1. Chemikalien

Wir benutzten in der Hauptsache Polyvinylacetat Marke Mowilith M 70 und daraus hergestellte Fraktionen und zogen zwei andere Mowilithe M 30 und M 50 gelegentlich heran. Nach Dialer und Stabentheim<sup>4</sup> besitzen diese Produkte mittlere Molgewichte von 270000, 100000 und 42000. Verwendet man die von Fuchs angegebene Beziehung<sup>5</sup>, so erhält man für M 70 ein Molgewicht von etwa 500000. Dabei ist aber zu beachten, daß diese Beziehung nur für fraktionierte Produkte gilt.

Die Polyvinylacetate wurden vor der Verwendung jeweils 1 Woche lang im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Als Lösungsmittel wurde hauptsächlich Toluol p. a. benutzt, ferner Dio-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> K. Clusius und G. Dickel, Naturwissenschaften 27 (1939) 148.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> H. Korsching und K. Wirtz, Naturwissenschaften 27 (1939) 110; Ber. dtsch. Chem. Ges. 73 (1940) 249.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> G. Langhammer, H. Pfennic und K. Quitzsch, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik. Chem. (im Druck).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> K. Dialer und W. Stabentheimer, Makromolekulare Chem. 2 (1948) 271.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> O. Fuchs, Makromolekulare Chem. 5 (1950) 245.

xan, Chloroform DAB 6 (von Alkohol befreit), Äthylacetat, i-Amylacetat, Methanol und Benzol (thiophenfrei). Die Reinigung erfolgte nach den bei Weygand<sup>6</sup> angegebenen Vorschriften.

#### 2. Fraktionierung

Die Fraktionierung erfolgte nach DIALER und STABENTHEIMER durch fraktionierte Fällung des PVAc aus Lösung in Aceton durch Pentan. Dies wird nach Fuchs<sup>7</sup> nicht von PVAc inkludiert. Das Molgewicht der Fraktionen wurde annähernd nach der von Fuchs<sup>7</sup> angegebenen Beziehung durch Viskositätsmessung an 1%iger Lösung in Äthylacetat bestimmt (Tab.1).

Tabelle 1. Molgewichte der Polyvinylacetatfraktion I-VI

Fraktion	VI	V	IV	III	II	I
M · 10-5	0,9	2,1	4,3	6,5	9,8	14,5

### 3. Konzentrationsbestimmung

Da interferometrische Messungen große Schwierigkeiten machten, so wurden die Konzentrationen durch Eindampfen und Wägung bestimmt. Das hauptsächlich verwendete Toluol wurde zu etwa 0,5% inkludiert. Da auch das Ausgangsprodukt bei Trocknung nur mit einer Genauigkeit von ca. 1% eingewogen werden konnte, so ist die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung auf ca. 2% beschränkt. Die Konzentrationen sind stets in g/100 ml angegeben. Als Dichten wurden die der reinen Lösungsmittel eingesetzt.

#### 4. Viskositätsmessungen

Die Viskositätsmessungen wurden bei  $20^{\circ} \pm 0{,}10$  in Ostwald-Viskosimetern durchgeführt, nachdem die Lösungen durch G-4-Fritten filtriert worden waren.

Der Mowilith M 70 besaß in Äthylacetat eine Grenzviskosität  $[\eta]=1,53\ dl/g$ , in Toloul  $[\eta]=0,44\ dl/g$ . Legt man die in 1%iger Lösung in Äthylacetat ermittelten Molgewichte zugrunde, so ergibt sich für Toluol die Beziehung

$$[\eta] = 1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}, \tag{1}$$

die aber nur als sehr rohe Annäherung zu betrachten ist.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> C. Weygand, Organisch-Chemische Experimentierkunst, Leipzig 1948.

 $<sup>^{7}</sup>$  F. Fuchs, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 60 (1956) 229.

#### Ergebnisse

1. Abhängigkeit des Trennverhältnisses von den Versuchsparametern bei unfraktioniertem Mowilith (vorwiegend M 70)

Den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen im oberen  $(c_o)$  und unteren  $(c_u)$ -Vorratsgefäß bei einer Ausgangskonzentration von 1% in Toluol zeigt Abb. 1. Die Spaltweite ist a=0.08, die Spaltbreite

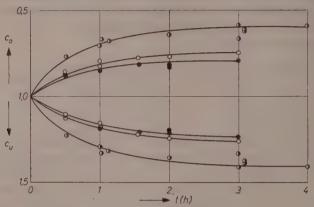


Abb. 1. Zeitlicher Konzentrationsverlauf im oberen und unteren Endbehälter bei Mowilith M 70 in Toluol. Ausgangskonzentration 1 g/100 ml. Spaltweite a=0.8 mm,  $\odot$  Temperaturdifferenz  $\tau=20\,^{\circ}$  mittl. Temp.  $T_m=30\,^{\circ}$ C,  $\bullet$  Temperaturdifferenz  $\tau=20\,^{\circ}$  mittl. Temp.  $T_m=50\,^{\circ}$ C,  $\bullet$  Temperaturdifferenz  $\tau=40\,^{\circ}$  mittl. Temp.  $T_m=40\,^{\circ}$ C

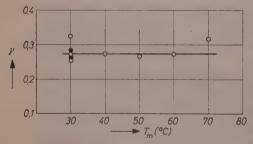


Abb. 2. Reduziertes Trennverhältnis  $\gamma$  von Mowilith M 70 in Toluol als Funktion der mittleren Temperatur  $\tau=20\,^{\circ}a=0.8\,\mathrm{mm}$   $t=30\,$  Minuten Ausgangskonzentration  $c_a=1\,\mathrm{g}/100\,\mathrm{ml},\ 1.28\,\mathrm{g}/100\,\mathrm{ml}$ 

b=3,0 cm, die Spalthöhe h=10 cm. Die Lage der mittleren Temperatur ist danach bei gleichbleibender Temperaturdifferenz ( $20^{\circ}$ ) ohne wesentlichen Einfluß auf die Trennwirkung. Dies ist aus Abb. 2 deutlich zu sehen. Insofern entsprechen die Ergebnisse etwa dem Befund bei Polystyrol in Toluol³. Während aber dort und noch ausgeprägter beim Kollidon das reduzierte Trenn-

verhältnis  $\gamma = \frac{C_*}{C_o} - 1$  bei konstanter Grundtemperatur mit dem Quadrat der Temperaturdifferenz wächst, nimmt es beim PVAc etwa linear mit der Temperaturdifferenz zu. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die Werte für das Temperaturintervall 20 bis 60° nur in der Weise festgelegt werden konnten, daß  $C_u$  aus  $C_o$  und  $C_a$  errechnet wurde (Abb. 3).

Die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten Trennverhältnisses ist, jedenfalls für Konzentrationen über  $0.5~\mathrm{g}/100~\mathrm{ml}$ , ebenso sehr gering wie bei Polystyrol (Abb. 4).

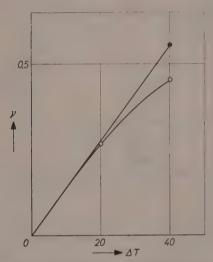


Abb. 3. Reduziertes Trennverhältnis  $\gamma$  von Mowilith M 70 in Toluol als Funktion der Temperaturdifferenz bei gleicher mittlerer Temperatur ( $T_m = 50$ °C) a = 0.8 mm t = 30 Minuten,  $\gamma$  berechnet aus  $c_o$  und  $c_u$ ,  $\gamma$  berechnet aus  $c_o$  und  $c_a$ 

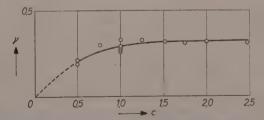


Abb. 4. Reduziertes Trennverhältnis  $\gamma$  von Mowilith M 70 in Toluol als Funktion der Konzentration  $\tau=20\,^\circ$   $T_m=30\,^\circ$ C a=0.8 mm t=30 Minuten

Die Abhängigkeit der reduzierten Trennverhältnisse von der Spaltweite zeigt Abb. 5 in logarithmischer Darstellung. Danach steigt  $\gamma$  bei kleinen Spaltweiten etwa proportional zu  $a^3$  und fällt nach Überschreitung eines Maximums bei a=0.65 mm wieder ab. Dieser Befund ist völlig analog dem an Polystyrol.

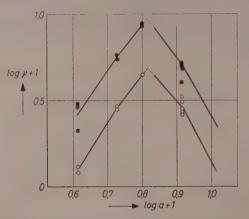


Abb. 5. Reduziertes Trennverhältnis  $\gamma$  als Funktion der Spaltweite a (logarithmisch) (Mowilith M 70 in Toluol)  $c_a=1$  g/100 ml,  $\odot$  t=30 Minuten,  $\bullet$  t=60 Minuten

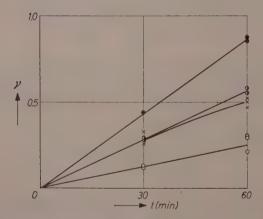


Abb. 6. Reduziertes Trennverhältnis  $\gamma$  in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Spaltweiten Mowilith M 70  $c_a=1$  g/100 ml,  $\tau=20\,^\circ$ ,  $T_m=30\,^\circ$ , a=0,4 mm, a=0,6 mm, a=0,5 mm, a=0,8 mm

Die Abhängigkeit des reduzierten Trennverhältnisses von der Zeit pei verschiedenen Spaltweiten zeigt Abb. 6. Für alle untersuchten Spaltweiten besteht ein befriedigend linearer Zusammenhang.

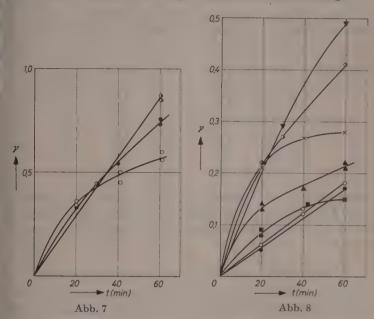


Abb. 7. Reduziertes Trennverhältnis  $\gamma$  in Abhängigkeit von der Zeit für unfraktionierte Mowilithe in Toluol,  $\tau = 20^{\circ}$ ,  $T_m = 30^{\circ}$ ,  $\alpha = 0.6$  mm,  $c_n = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ ,  $\bigcirc M$  30,  $\bullet$  M 50,  $\bullet$  70

Abb. 8. Reduziertes Trennverhältnis  $\gamma$  von unfraktionierten M 70 in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der Zeit.  $\tau=20^{\circ}$ ,  $T_m=30^{\circ}$ C, a=0.8 mm, z=1 g/100 ml,  $\P$  Toluol,  $\Phi$  Benzol × Äthylacetat,  $\blacksquare$  i-Amylacetat,  $\Phi$  Diocan  $\Phi$  Chloroform,  $\blacksquare$  Methanol

Aus Abb. 7 geht schließlich qualitativ hervor, daß der Trenneffekt mit steigendem mittleren *Molgewicht* auch bei unfraktionierten Produkten vor allem bei längeren Versuchszeiten ansteigt. Die Kurven streben übrigens einem um so kleineren Wert für das stationäre Trenn-verhältnis zu, je kleiner das mittlere Molgewicht ist.

Die Trenneffekte in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Abb. 8. Danach ist die Trennwirkung in den unpolaren Lösungsmitteln Toluol und Benzol viel größer als in den polaren Lösungsmitteln, z.B. Äthylacetat oder Methanol. Das letztere ist z.B. ein schlechtes Lösungs-

mittel für PVAc. Obwohl nach den bisherigen Erfahrungen die Trenn wirkung gerade in schlechten Lösungsmitteln gut sein sollte, ist die hier nicht der Fall.

Tabelle 2. Spezifische Viskositäten, absolute Viskositäten, reduzierte Trennverhält nisse und Entmischungskoeffizienten von Mowilith M 70 in verschiedenen Lösungs mitteln

Lösungsmittel	Methanol	Chloro- form	Toluol	Benzol	Äthyl- acetat	Dioxan
$\eta_{sp} \ (c=1)$	1,31	1,42	1,58	2,63	2,80	3,54
η <sub>abs</sub> [cP]	1,19	1,27	1,35	2,08	1,52	4,81
$\gamma (t = 60 \text{ min})$	0,15	0,17	0,60	0,40	0,28	0,18
y · nabs	0,18	0,22	0,81	0,83	0,42	0,86
8* · 103	13,6	4,0	22,3	50,5	31,7	31,0
$\gamma \cdot \eta_{abs}/\beta$	1,5	1,68	7,3	6,6	3,05	8,0
$\gamma \cdot \eta_{abs}/\beta \cdot \varrho$	1,9	1,1	8,4	7,5	3,4	7,8

Betrachtet man die relative Viskositätserhöhung als annähernde Maß für die Güte eines Lösungsmittels, so ist nach Tab. 2 kein Zu sammenhang zwischen Trennverhältnis und Güte des Lösungsmittelsfestzustellen.

#### 2. Berechnung von Entmischungskoeffizienten

Wie in einer früheren Mitteilung<sup>3</sup> für Polyvinylpyrrolidon in Was ser und für Polystyrol in Toluol geschehen, kann nach der von Hibb und Wirtz<sup>8</sup> angegebenen Beziehung für Trennrohre mit End behältern

$$\gamma = rac{C_u}{C_o} - 1 = 360 \cdot rac{eta \cdot arrho \cdot g}{\eta} \cdot rac{b \cdot a^3}{V} \cdot au^2 rac{D'}{D} \cdot \cos \delta \cdot t$$
 $C_u = ext{Konzentration im unteren} \quad b = ext{Breite des Trennspalts}$ 
 $ext{Endbehälter} \quad a = ext{Abstand zwischen warmer}$ 
 $C_o = ext{Konzentration im oberen} \quad ext{und kalter Wand} = ext{Spalt}$ 
 $ext{Endbehälter} \quad ext{weite}$ 
 $\beta = ext{thermischer Ausdehnungs-} \quad S = rac{D'}{D} = ext{Soretkoeffizient}$ 
 $ext{koeffizient} \quad V = ext{Volumen eines Endbehälters}$ 

 $arrho = ext{Dichte der L\"osung}$   $au = ext{Temperaturdifferenz}$   $au = ext{Schwerebeschleunigung}$   $au = ext{Neigungswinkel des}$ 

 $g = ext{Schwerebeschleunigung} \qquad \delta = ext{Neigungswinkel des Trenn-spalts gegen die Vertikale}$   $t = ext{Zeit (Sekunden)}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> W. Hiby und K. Wirtz, Physik. Z. 41 (1940) 77.

ein Wert für  $\frac{D'}{D}$  berechnet werden. Daß die so berechnete Größe nicht ohne weiteres mit dem wahren Soretkoeffizienten gleichgesetzt werden kann, wurde schon früher bemerkt<sup>3</sup>. Sie sollen hier ebenfalls als Entmischungskoeffizienten EK ( $s^*$ ) bezeichnet werden. Abgesehen von den dort erörterten Gesichtspunkten könnte hier die mangelnde Proportionalität von  $\gamma$  mit der Temperaturdifferenz  $\tau$  bedenklich stimmen.

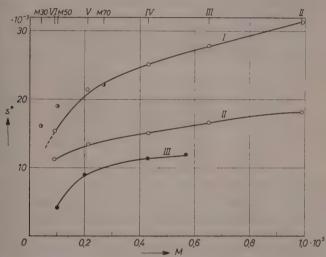


Abb. 9. Entmischungskoeffizient für fraktioniertes Polyvinylacetat in Toluol als Funktion des Molgewichtes  $\bigcirc$  Polyvinylacetat fraktioniert I  $c_a=1$  g/100 ml, II  $c_a=0.5$  ml,  $\bigcirc$  Polyvinylacetat unfraktioniert  $c_a=1$  g/100 ml, III Polystyrol in Toluol  $c_a=0.5$  g/100 ml zum Vergleich mit Kurve II

Berechnet man trotzdem versuchsweise diese Größen, so erhält man die in Abb. 9 gezeigten Werte.

Die EK der drei unfraktionierten Mowilithe in 1 %iger Lösung sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3. Entmischungskoeffizienten der unfraktionierten Mowilithe bei Konzentration 1 g/100ml in Toluol

Mowilith	M 30	M 50	M 70
$M \cdot 10^5 (S. 212)$ s* $10^3$	0, <b>42</b>	1,0	2,7
	16	19	22

Die EK nehmen demmach im Gegensatz zum  $\gamma$ -Wert eindeutig mit dem Molgewicht zu.

Die Konzentrationsabhängigkeit der EK in Toluol wurde für 3 Konzentrationen (0.5; 0.75 und 1.0 g 100 ml) an den PVAc-Fraktionen gemessen. Die Konzentrationsabhängigkeit ist nur sehr annähernd linear, die verhältnismäßig große Fehlerbreite der Bestimmungen läßt eine lineare Ausgleichung erlaubt erscheinen.

Das Ergebnis ist in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Entmischungskocifizienten der Polyvinylacetatiraktionen II--VI als Funktion der Konzentration in Toluol

Fraktion	M · 10-5	8*	$s^*$ (c = 1	s*(c=0,5
VI	0,9	$0,0049 + 0,0108 \cdot c$	0,0157	0,0103
V	2,1	$0.0051 + 0.0163 \cdot c$	0.0214	0,0133
IV	4,3	$0,0047 + 0,0204 \cdot c$	0,0251	0,0149
111	6,5	$0.0092 \pm 0.0182 \cdot c$	0.0274	0,0183
		$[0.005 + 0.023 \cdot c]$	[0,0280]	[0.0165]
11	9.8	$0.0048 + 0.0266 \cdot c$	0,0314	0,0181

Die Abhängigkeit des EK von Konzentrationen und Molgewicht ist hier ähnlich wie beim Kollidon³. Doch ist der EK, auf unendliche Verdünnung extrapoliert, innerhalb der Fehlergrenzen vom Molgewicht unabhängig. Die Steigung des EK mit der Konzentration  $\delta s^*$   $\delta c$  nimmt mit dem Molgewicht zu, zunächst stärker, dann schwächer ansteigend. Die Werte der Fraktion III für c=0.5 und  $0.75\,^{\circ}_{-0}$  und damit  $\delta s^*/\delta c$  fallen etwas heraus. In Klammern ist eine Gleichung beigefügt, bei der  $\delta^*s$   $\delta c$  für diese Fraktion linear zwischen den Fraktionen II und IV interpoliert ist.

Eine Fehlerabschätzung ergab, daß die bei 30 Minuten Trennzeit in 1° giger Lösung bestimmten Soretkoeffizienten mit einem mittleren Fehler von ca. 10% belastet sind.

Die EK der drei unfraktionierten Polystyrole bei 1  $^{\circ}_{o}$  sind in Abb. 9 mit aufgenommen. Der des Mowilith M 70 liegt zufällig auf der Kurve der Fraktionen, die anderen liegen darüber. Die EK des M 70 in anderen Lösungsmitteln sind in Tab. 2 angegeben. Man erkennt ebensowenig wie bei dem  $\gamma$ -Wert einen Zusammenhang mit der Güte des Lösungsmittels, ausgedrückt durch die relative Viskositätserhöhung. Man ersieht aus Tab. 2, daß auch die Absolutviskosität nicht für die verschiedenen Tremeffekte verantwortlich ist, da anderenfalls, wenn

lie EK unabhängig vom Lösungsmittel wären, nach Gl. (1) die Auslrücke  $\gamma \cdot \eta_{abs}$  bzw.  $\gamma \cdot \eta_{abs}/\beta \cdot \varrho$  konstant sein müßten. Davon ist jeloch keine Rede.

#### Vorläufige Messungen zum Einfluß des Verzweigungsgrades

Bekanntlich weisen die Polyvinylacetate vielfach einen bei technischen Produkten sogar sehr hohen Verzweigungsgrad auf (vgl. hiertu z. B.<sup>9,10</sup>). Die Verzweigungen bestehen in der Hauptsache aus Esterbrücken. Verseift man solche Produkte und reacetyliert sie, so erhält man im wesentlichen unverzweigte Polyvinylacetate von niedrigerem Durchschnittspolymerisationsgrad als das Ausgangsprodukt.

Tabelle 5. Reduzierte Trennverhältnisse von unbehandeltem [PVAc] und reacetyliertem [PVReAc] Polyvinylacetat gleicher Grenzviskositätszahl

	PVAc	PVReAc
$\gamma = \frac{C_u}{C_o} - 1$	1,08	0,81
$r - c_o - 1$	1,03	0,82
		0,79
2'mittel	1,06	0,81
$\eta_{abs}(c=1) cP$	1,279	1,169
$y \cdot \eta$	1,356	0,947
$\lceil \eta \rceil dl/g$	0,77	0,79
M n. Gl. (1)	$2,97 \cdot 10^{5}$	$3,08 \cdot 10^{5}$

Es schien von Interesse, ob ein solcher Unterschied im Verzweigungsgrad sich auch im Thermodiffusionsverhalten auswirkt. Wir verseiften daher eine Probe des Mowiliths M 70, reacetylierten und fraktionierten sie. Dann wählten wir aus diesen Fraktionen und aus denen des unverseiften Produktes zwei Fraktionen etwa gleicher Grenzviskositätszahl (in Toluol gemessen) aus und unterwarfen sie einem Thermodiffusionsversuch (a=0.6 mm, t=60 Minuten,  $\tau=20^{\circ}$  Tm = 30°C). Die Ergebnisse sind in Tab. 5 aufgeführt. Übrigens steigt der Wert von  $\eta_{sp}/c$  mit c beim nicht vorbehandelten Produkt etwas steiler an, in Übereinstimmung mit dem Befund von Patat und Elias 10.

Nun existiert unseres Wissens bisher keine ausführliche Untersuchung, ob der Zusammenhang zwischen Grenzviskositätszahl und

10 F. Patat und H. G. Elias, Makromolekulare Chem. 14 (1954) 40.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> F. Patat und J. A. Potchinkov, Makromolekulare Chem. 23 (1957) 54.

Molgewicht für verzweigte und unverzweigte Polyvinylacetate derselbe ist. Die in Tab. 5 angegebenen Molgewichte sind unter dieser Annahme nach Gl. (1) berechnet worden, die Richtigkeit ihres Absolutwertes ist ohnehin irrelevant. Als erste Annäherung darf die Voraussetzung gleichen Molgewichtes bei gleicher Grenzviskositätszahl in diesem Falle wohl gelten. Dann wäre aus Tab. 5 zu sehließen, daß das verzweigte Polyvinylacetat ein ausgeprägteres Thermodiffusionsvermögen aufweist als das unverzweigte, da sehon ohne Berücksichtigung der Viskosität und erst recht dann die Werte für  $\gamma$  und  $\gamma \cdot \eta_{abs}$ deutlich verschieden sind. Der Unterschied im Entmischungskoeffizienten würde demnach ca. 43 % bezogen auf den des reacetylierten Produktes, betragen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. STAUDE auch an dieser Stelle für die freundliche Genehmigung, diese Untersuchungen an seinem Institut durchführen zu können und für die wohlwollenden und verständnisvollen Förderungen, die er ihnen angedeihen ließ.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

## Untersuchungen zur Kinetik der Verzunderung von Titan in Wasserdampf unter Anwendung einer neuen volumetrischen Methode

Von

KARL LÖHBERG und HANS-WALTER SCHLEICHER<sup>1</sup>

Mit 14 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. 1. 58)

#### Zusammenfassung

Zur Ermittlung des Verlaufs der Korrosion von Ti in Wasserdampf wurde eine Methode entwickelt, bei der die während der Reaktion verbrauchte Dampfmenge ermittelt wird durch Zählung von Gasblasen, die die Dampfströmung in einer Flüssigkeit erzeugt. Die zwischen 600 und  $1000\,^{\circ}$ C gemessene Geschwindigkeit des Wasserverbrauchs nimmt mit der Zeit langsamer ab, als es einem parabolischen Zeitgesetz entspricht. Röntgenographische Untersuchungen zeigten Rutil als einziges Oxyd. Diffusionskonstanten für die Aufnahme des Sauerstoffs in den metallischen Kern konnten abgeschätzt werden. Es wird vermutet, daß die Abweichungen vom parabolischen Gesetz auf einer durch anfängliche Erhöhung des Wasserstoffdrucks verursachten Zunahme der parabolischen Zunderkonstante beruhen.

Das Studium der Reaktionen von Titan mit Gasen bietet sowohl wissenschaftliches wie praktisches Interesse. Titan bildet mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff nicht nur Verbindungen, sondern es vermag auch beträchtliche Mengen dieser Elemente in der metallischen Phase — unter starker Minderung der mechanisch-technischen Eigenschaften — zu lösen. Für die Verarbeitung und den Einsatz des Metalles ist daher eine Kenntnis der Reaktionen mit den atmosphärischen Gasen von großer Bedeutung.

Untersuchungen über die Oxydation von Titan in Luft und Sauerstoff wurden von einer Reihe von Experimentatoren ausgeführt.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Auszug aus der von der naturwissenschaftlichen Fakultät der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, genehmigten Dissertation Schleicher (D 77).

Kofstad und Hauffel. 3 haben die wichtigsten dieser Arbeiten einer kritischen Durchsicht unterzogen und darüber zusammenfassend berichtet. Es fehlten jedoch bisher Messungen des Reaktionsablaufes in Wasserdampf, was um so merkwürdiger ist, als man vermuten mußte, daß der in der Atmosphäre enthaltene Wasserdampf bei Verzunderungen an Luft zu einer — technisch höchst unerwünschten — Wasserstoffaufnahme des Metalles führt. Eine während der Ausführung der Messungen bekanntgewordene russische Veröffentlichung 4 über die Reaktion von Titan mit Wasserdampf gibt über die Kinetik des Vorgangs keinen Aufschluß.

Für die Untersuchung von Verzunderungsvorgängen gibt es eine Reihe vielfach erprobter Verfahren<sup>3, 5</sup>. Sie bieten im hier interessierenden Falle jedoch zum Teil große Schwierigkeiten oder erfordern einen kostspieligen apparativen Aufwand, so daß eine eigene Methode entwickelt wurde, die den Dampfdruck des Wassers zur Konstanthaltung des Reaktionsdruckes ausnutzt und die verbrauchte Gasmenge durch einen "Strömungsmesser" bestimmt. Zu einer solchen "Strömungsmessung" erwies sich die Zählung von Gasblasen, die eine Flüssigkeit durchsetzen, als geeignet.

#### A. Methodik

## Meßprinzip

Das Prinzip des für die Untersuchungen entwickelten Meßverfahrens ist schematisch in Abb. 1 dargestellt, die sich unter Weglassung aller für die Vorbereitung eines Versuchs notwendigen Hähne usw. auf das Wesentliche der Methode beschränkt. In einem Thermostatengefäß (Th) befindet sich ein Wasservorratskolben (W), in dem sich über der Wasseroberfläche der der Thermostatentemperatur entsprechende Dampfdruck einstellt. Der Dampf tritt auf seinem Weg zur reagierenden Titanprobe (Ti) durch eine Düse (D) in einen mit Hochvakuum-Pumpenöl (Oe) gefüllten Glaskolben und steigt dort in einzelnen Blasen auf. Das Licht einer kleinen Glühlampe (Gl) wird an den Blasen auf eine Photozelle reflektiert, deren Stromimpulse über einen Ver-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> P. Kofstad und K. Hauffe, Werkstoffe u. Korrosion 7 (1956) 642.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> K. Hauffe, Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> G. P. LUTSCHKIN und G. G. ILJIN, Fisika Metallow i Metallowedenije (Metallphysik und Metallkunde) 2 (1956) 521.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> O. Kubaschewski und B. E. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, London 1953.

stärker einem Zählwerk zugeleitet werden. Oberhalb des Ölspiegels befindet sich der Dampf im eigentlichen Reaktionsraum und wird von der im Quarzrohr (Q) innerhalb des Ofens (O) liegenden Probe (Ti) aufgenommen. Der im Reaktionsraum herrschende Druck ist gegeben durch den Dampfdruck im Wasserreservoir, vermindert um einen durch die Höhe der Ölsäule über der Düsenöffnung und die Oberflächenspannung des Öles bestimmten - konstanten Betrag. Sobald durch Dampfverbrauch eine geringe Abnahme dieses Druckes verursacht

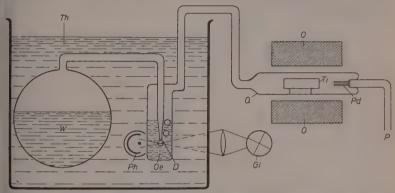


Abb. 1. Meßapparatur, schematisch. (D: Düse; Gl: Glühlampe; O: Ofen; Oe: Ölbad; P: Pumpenanschluß; Pd: Palladiumröhrchen; Ph: Photozelle; Q: Quarzrohr; Th: Thermostat; Ti: Titanprobe; W: Wasservorrat)

wird, sorgt der Austritt neuer Blasen aus der Düse zugleich für einen Ausgleich des Druckabfalls und die Zuführung neuen Dampfes. Wenn die Blasen stets gleiche Größe besitzen, ist die Geschwindigkeit der Blasenfolge also direkt proportional der Geschwindigkeit des Dampfverbrauches und die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt verbrauchte Dampfmenge proportional der Zahl der bis zu diesem Zeitpunkt durchgesetzten Blasen.

Bei der Reaktion von Titan mit Wasserdampf entsteht nun einerseits Oxyd, andererseits Wasserstoff, der sich zum Teil in der Probe löst. Die Löslichkeit des Wasserstoffs im Titan ist abhängig von der Temperatur und vom vorgegebenen Wasserstoffdruck, oder, mit anderen Worten: bei jeder Temperatur gehört zu einer bestimmten Wasserstoffkonzentration in der Probe ein bestimmter Sättigungsdruck über der Probe. Der Sättigungsdruck beträgt z. B. bei 700°C schon bei einer Konzentration von 0,05 Gewichtsprozent Wasserstoff rund

1 mm Hg, während der Sauerstoffdruck über dem Oxyd um viele Zehnerpotenzen geringer ist. Um bei konstantem Gesamtdruck eine Gasatmosphäre konstanter Zusammensetzung zu erreichen, ist es daher erforderlich, den gebildeten Wasserstoff laufend zu entfernen. Das geschieht mit Hilfe eines Bündels von dünnwandigen Palladiumröhrchen (Pd in Abb. 1), die, einseitig geschlossen, in das Reaktionsrohr hineinragen. Sie werden vom Hauptofen mitgeheizt, wenn auch nicht auf so hohe Temperatur gebracht wie die Probe selbst. Der Wasserstoff wird durch den Stutzen P mit Hilfe einer Diffusionspumpe in ein Meßvolumen befördert.

Die angenommene Konstanz der Blasengröße ist zwar nicht streng erfüllt, Vorversuche zeigten jedoch, daß bei gleicher Blasenfrequenz mit einheitlicher Blasengröße gerechnet werden kann und daß die Abhängigkeit der Blasengröße von der Geschwindigkeit der Blasenfolge nicht sehr ins Gewicht fällt und durch Eichung ermittelt werden kann.

Eine zeitliche Registrierung des Zählerstandes wird durch eine einfache Maßnahme erreicht: An den Ziffernrädern des Zählwerkes können an verschiedenen Stellen kleine Kontaktstifte angebracht werden, mit deren Hilfe das Thermoelement des Ofens kurzgeschlossen wird. Die Spannung des Thermoelementes wird mit einem Punktschreiber registriert, dessen Anzeige jeweils beim Durchgang der mit dem Kontakt versehenen Ziffer zurückgeht. Auf diese Weise ist es möglich, z. B. jede hundertste Blase auf dem Registrierpapier zu markieren. Ein Versuch kann so praktisch unbeaufsichtigt — auch über Nacht — ablaufen und später aus dem Registrierstreifen ausgewertet werden.

## Apparative Ausführung

Da im vorliegenden Falle die Reaktion bei Drucken in der Nähe des normalen Wasserdampfdruckes der Luft interessierte, wurden Vorratsgefäß und Blasenerzeuger in einem auf  $20\pm0.1\,^{\circ}\mathrm{C}$  gehaltenen Wasserbehälter untergebracht. Die Raumtemperatur wurde - durch Regelung der elektrischen Heizung des im Kellergeschoß liegenden Labors mit Hilfe eines Kontaktthermometers — auf  $23\pm1.5\,^{\circ}\mathrm{C}$  eingestellt. Die Führung des Dampfes geht aus Abb. 2 hervor. Ein zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllter Glaskolben ist über einen Hahn  $(H_1)$  direkt mit der Düse des Blasenerzeugers verbunden. Ein weiterer Hahn  $(H_2)$  erlaubt, den Blasenerzeuger "kurzzuschließen", um das Evakuieren nach dem Zusammenbau der Apparatur zu erleichtern. Der Hahn  $H_3$  schließt den gesamten im Wasserbad befindlichen Teil der Apparatur zum Reaktionsrohr hin ab. Im Laufe der Arbeit erwies es sich als zweckmäßig, außerhalb des Wasserbades noch einen Zweiwegehahn  $(H_4)$  anzubringen, der es gestattet, vor

Beginn der Messung Wasserdampf durch eine Kapillare abzusaugen. Durch die bei diesem Absaugen gemessene Blasenfrequenz läßt sich der Zustand der Blasendüse kontrollieren. Beim Beginn der Messung wird der Hahn  $H_4$  aus der gezeichneten Stellung nach rechts gedreht.

Der äußere Glaszylinder des Blasenerzeugers hat ungefähr 30 mm Weite und ist etwa 60 mm hoch mit Hochvakuumöl gefüllt. Die Duse ist aus einem Glasrohr gezogen und wird mit einem Glasschliff am Zuführungsrohr gehalten. Sie taucht etwa 25 mm tief ins Öl ein. Der geeignete Dusendurchmesser wurde in Vorversuchen festgelegt.

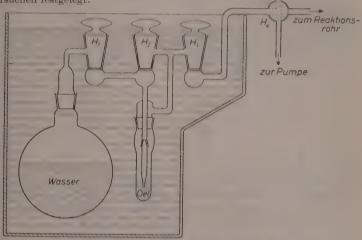


Abb. 2. Dampfzufuhrung und Messung. ( $H_4$  bis  $H_4$ : Hähne)

Als Zählflüssigkeit wurde nach einigen Vorversuchen Leybold-Hochvaeuumöl-F gewählt. Es hat einen Dampfdruck von weniger als 10 6 mm Hg; die verhältnismäßig lange, gewinkelte Strecke bis zum Reaktionsrohr verhindert das Mitschleppen von Öltröpfehen zur Probe.

Hinter dem Blasenerzeuger ist an die Leitung zum Reuktionsrohr über einen Hahn ein mit Silikonöl gefülltes U-Rohr-Manometer angeschlossen.

Um trotz beidseitiger Anschlüsse an das Reaktionsrohr eine leichte Handhabung des Ofens zu ermöglichen, wurde für dieses eine Haarnadelform gewählt. Es ist aus Quarzglas geblasen und etwa 200 mm lang; der die Probe aufnehmende Schenkel ist 20 mm, der andere 8 mm weit.

In den weiten Schenkel ragen 10 Palladiumröhrehen von 1 mm Durchmesser und 0,1 mm Wandstärke (Herstellung und Einschmelzung von der Heraeus-Platinschmelze, Hanau). Sie werden von dem Ofen, in den sie etwa 50 mm tief eintauchen, mitgeheizt. Der Ofen, 270 mm lang, 250 mm Gesamtdurchmesser, enthält auf einem Keramikrohr von 85 mm lichter Weite drei getrennte Wicklungen, die wahlweise gegebenenfalls über Widerstände zusammengeschaltet werden können. Ein starkwandiger, gegen Verzunderung mit

Aluminium gespritzter Eisenzylinder sorgt für örtlichen Temperaturausgleich Der Ofen wird mit einem Regeltransformator grob, mit einem 3stufigen Fall bügelregler fein geregelt. Durch Verwendung eines empfindlichen Regler-Meß werkes und eines — teilweise durch eine Batterie kompensierten — Ni- $CrN_i$ Thermoelementes gelingt es, die Ofentemperatur bei 1000°C über viele Stunder auf + 1°C konstant zu halten. Die Überprüfung der zeitlichen Temperatur konstanz wird mit einem empfindlichen Fallbügelschreiber - ebenfalls mi Nullpunktunterdrückung – vorgenommen. Die Absolutbestimmung

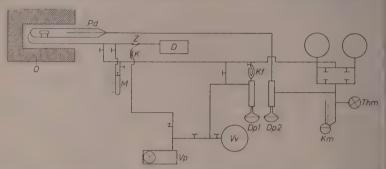


Abb. 3. Leitungsführung der Gesamtapparatur. (D: Dampferzeuger; Dp 1 Diffusionspumpe aus Metall; Dp 2: Diffusionspumpe aus Glas; K: Kapillare Kf: Kühlfalle; Km: Kompressionsmanometer; M: Silikonöl-Manometer O: Ofen; Pd: Palladiumröhrehen; Thm: Thermoelektr. Manometer;

Vp: Vorpumpe; Vv: Vorvakuumbehälter)

Temperatur erfolgt mit einem Pt-PtRh-Element und einem Thermospannungskompensator. In Abb. 3 ist die Leitungsführung der Gesamtapparatur schematisch wiedergegeben.

Zur Zählung der Gasblasen wird eine Photozelle des Typs 3546 verwendet. Sie betätigt über eine Thyratron-Verstärker-Schaltung einen 4ziffrigen Telefongesprächszähler, der mit den erwähnten Kontakten für die Registrierung versehen ist.

## Eichmessungen

Die Feststellung der Blasengröße geschah durch Ausfrieren und Auswägen der mit einer bestimmten Anzahl von Blasen beförderten Dampfmenge. Durch Einsetzen verschiedener Kapillaren zwischen Blasenerzeuger und Ausfrierkölbehen konnte dabei die Strömungsgeschwindigkeit variiert werden. Das Ergebnis der Eichmessungen ist in Tab. 1 zusammengestellt. Die Werte für die drei verschiedenen Geschwindigkeitsgruppen wurden gemittelt. Da sie sich nur wenig mit dem zeitlichen Blasenabstand ändern, wurde auf weitere Messungen verzichtet. Die so gewonnene Eichkurve ist in Abb. 4 dargestellt.

Tabelle 1. Zur Bestimmung des Blasengewichts

Mittlerer Blasen- abstand	Blasen- zahl	Auswaage	Blasen- gewicht	mittleres Blasen- gewicht	mittlerer Blasen- abstand
(sec)	- digitoria	(10 <sup>-3</sup> g)	(10 <sup>-6</sup> g)	(10 <sup>-8</sup> g)	(sec)
12,7	3887	24,8	6,38	1)	
12,75	6767	43,2	6,38	6,39	12,72
12,72	5249	33,7	6,42		
7,44	4124	25,9	6,28	. )	
7,05	4390	27,5	6,27		
7,2	3562	22,4	6,30	6,29	7,15
6,9	3965	24,7	6,32	}	
0,301	11950	70,9	5,94	1)	
0,302	14770	87,9	5,95	1	
0,299	12020	71,6	5,95	- 00	0.204
0,299	12045	70,9	5,89	5,93	0,301
0,310	10050	59,4	5,92		
0,296	12155	71,7	5,90		

Aus ihr kann für jede Blasenfrequenz das zugehörige Blasengewicht ermittelt werden. Die Streuung des Gewichts der einzelnen Blasen kann auf diese Weise nicht festgestellt werden, sie ist aber sicher nicht größer als einige Prozent des Mittelwertes, da bei gleichmäßigem Abpumpen durch eine Kapillare die Blasenabstände sehr gut konstant



Abb. 4. Blasengewicht als Funktion des Blasenabstandes

bleiben. Ein Beispiel dafür gibt Tab. 2, bei der mit Hilfe von 2 Stoppiuhren jeweils die Abstände zwischen zwei einander folgenden Blaser bestimmt wurden.

Tabelle 2

Blasenabstände beim Absaugen von Wasserdampf durch eine Kapillare

Blasen-   Abstand	Abweichung vom Mittel	(Abweichung) <sup>2</sup>		
(sec)	$(\varepsilon \cdot 10^2)$	$(\varepsilon^2 \cdot 10^4)$		
11,8	7	49		
11,5	23	529		
12,0	27	729		
11,6	13	169		
11,6	13	169		
11,6	13	169		
12,0	27	729		
12,0	27	729		
12,0	27	729		
11,6	13	169		
11,8	7	49		
11,8	7	49		
11,6	13	169		
11,7	3	9		
11,7	3	9		
11,4	33	1089		
11,7	3	9		
12,0	27 .	729		
11,4	33	1089		
11,8	7	48		
11,73 Mittel		Summe 7420		

$$f = 10^{-2} \sqrt{\frac{7420}{20 \cdot 19}} = 4.5 \cdot 10^{-2}$$

Mittel:  $11,73 \pm 0,05$ 

## Fehlergrenzen

Die Fehlermöglichkeiten, die bei der Bestimmung des Wasserdampfverbrauchs nach der beschriebenen Methode zu berücksichtigen sind, sind einmal durch die Meß- und Regelgenauigkeit der Apparatur bedingt, zum anderen beruhen sie auf einer gewissen Unsicherheit der Anfangs- und Endbedingungen eines jeden Versuchs, und schließlich können sie der Ungenauigkeit entstammen, mit der der Probenzustand behaftet ist.

Das Gewicht der Dampfblasen wird auf  $\pm$  8% genau erfaßt, die Temperatur des Wasserbades kann auf weniger als  $0.1^{\circ}$  genau geregelt werden, was in der

Nähe von 20° einer Dampfdruckänderung von etwa 0,1 mm Hq entspricht. Der Gesamtdruck im Reaktionsrohr wurde zu 14,1 + 0,2 mm Hg bestimmt. Der Wasserstoffpartialdruck im Reaktionsraum konnte durch Testversuche abgeschätzt werden. Es darf angenommen werden, daß er 10% des Gesamtdrucks nicht überschreitet. Die Temperatur des Ofens kann auf + 1°C genau geregelt werden. Gelegentliche Schwankungen bis zu + 2°C kommen jedoch vor.

Die Menge des abgepumpten Wasserstoffs ist wegen der relativ großen Fehlergrenze der manometrischen Messung im Bereich kleiner Drucke nur auf etwa 30% zu bestimmen.

Bei Beginn des Versuchs wird der Wasserdampf rasch auf die heiße Probe aufgelassen. Dabei können innerhalb der ersten 20 bis 30 Sekunden keine Blasen gezählt werden, und es muß daher später aus der Blasenzahl-Zeitkurve auf den Nullpunkt extrapoliert werden. Der dadurch gegebene prozentuale Fehler vermindert sich mit zunehmender Versuchsdauer und fällt meist schon nach einigen Minuten nicht mehr ins Gewicht. Die Wasseraufnahme des Quarzes konnte durch Verwendung eines stark gealterten Rohres auf bedeutungslose Werte herabgedrückt werden.

Die durch die Beschaffenheit der Proben gegebenen, oft unkontrollierbaren Fehlerquellen bringen eine größere Unsicherheit in die Messungen als die Apparate- und Verfahrensfehler, die daher ausreichend begrenzt erscheinen, Durch weitere Verfeinerungen der Methode läßt sich die Fehlergrenze der Apparatur sicher noch herabsetzen. Für die vorliegende erste Anwendung dieses Meßprinzips konnte jedoch darauf verzichtet werden.

### Versuchsgang

Die Proben (etwa 7 mm Durchmesser und 3 bis 60 mm Länge) wurden von einem gepreßten Stab abgestochen. Ihre Obersläche wurde zunächst fein überdreht, dann mit verschiedenen Schmirgelpapieren behandelt, bis herab zum Papier Nr. 5/0. Nach gründlicher Reinigung in Trichloräthylen wurden die Proben mit der Mikrometerschraube ausgemessen, gewogen und ins Reaktionsrohr eingeführt. Ein kleiner Probenhalter aus Quarzglas beschränkte die Auflagesläche auf einige Punkte. Die Schliffe des Reaktionsrohres wurden mit Silikonfett gedichtet, das Rohr mit der Diffusionspumpe evakuiert und nach etwa 20 Minuten bei laufender Pumpe der auf 900°C geheizte Ofen darübergeschoben. Etwa 1/2 Stunde später wurde die Kühlfalle mit Aceton-CO2-Mischung gekühlt und eine weitere 1/2 Stunde später die Ofentemperatur auf den gewünschten Meßwert verstellt. Die genaue Einstellung der Meßtemperatur nahm 2 bis 3 Stunden in Anspruch, während derer laufend gepumpt wurde.

Nach Einlassen des Dampfes wurde zunächst alle 30 Sekunden, später seltener, Zählerstand und Blasenabstand festgestellt. Nach etwa einer Stunde wurde die automatische Registriereinrichtung eingeschaltet. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentfernung wurde von Zeit zu Zeit festgestellt.

Zur Auswertung wird der abgelesene Zählerstand gegen die Zeit aufgetragen. Extrapolation auf die Zeit "null" ergibt die bis zu jedem Zeitpunkt verbrauchte Blasenzahl. Für einzelne Zeitabschnitte wird dann aus der mittleren Blasengeschwindigkeit mit Hilfe der Eichkurve das mittlere Blasengewicht bestimmt, das durch Multiplikation mit der Blasenzahl die Gesamtaufnahme ergibt. Die Größe der Zeitintervalle richtet sich dabei nach der Änderungsgeschwindigkeit des Blasenabstandes. Da die Blasengröße sich nicht stark mit dem Blasenabstand ändert, kommt man bei den einzelnen Kurven mit etwa 10 bis 20 Intervallen aus, ohne den Fehler stark anwachsen zu lassen. Die Auftragung des Wasserverbrauches gegen die Zeit ergibt dann die eigentlichen Zunderisothermen.

#### B. Das Verhalten von Titan in Wasserdampf

Über das Dreistoffsystem Ti-O-H sind keine Untersuchungen bekannt. Im System Ti-O bewirkt die zweite Komponente eine Erhöhung, im System Ti-H eine Erniedrigung des Umwandlungspunktes (886°C) der hexagonalen ( $\alpha$ ) in die kubische ( $\beta$ ) Modifikation des Titans. Zwischen Ti und  $TiO_2$  treten mehrere Oxyde auf. Das Hydrid ist bei den vorliegenden Temperaturen und Drucken nicht beständig, kann sich aber gegebenenfalls bei der Abkühlung ausscheiden.

Bei Reaktionen wie der hier behandelten ist die Frage nach den auftretenden Zwischenzuständen aufgrund von Zustandsdiagrammen und thermodynamischen Überlegungen allein nicht zu beantworten. Wohl aber lassen sich gewisse Aussagen über den Endgleichgewichtszustand, dem das System unter den gegebenen Bedingungen zustrebt, erhalten. Im vorliegenden Falle ist das von Kubaschewski und Dench für 1000°C angegebene Diagramm des Verlaufs der partiellen Freien Enthalpie des Sauerstoffs im System Titan — Sauerstoff für eine solche Abschätzung von Nutzen. Unter Zuhilfenahme des aus Tabellenwerken zu entnehmenden Wertes der Freien Enthalpie der Reaktion  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$  kann man dem Diagramm entnehmen, daß unter den hier vorliegenden Druckverhältnissen das Auftreten der Rutilphase — wenn auch möglicherweise nicht der stöchiometrischen Verbindung  $TiO_2$  — zu erwarten ist.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> O. Kubaschewski und W. A. Dench, J. Inst. Metals 82 (1953/54) 87.

#### Die Zunderisothermen

Zu den Messungen wurde nach dem Kroll-Verfahren - d. h. durch Reduktion von Titantetrachlorid mit Magnesium — hergestelltes Titan aus der Produktion der Osaka Titanium (Japan) verwendet. Härtemessungen am geschmolzenen Material ergaben im Mittel 112 Brinelleinheiten (HB 30/2,5). 0.04% Fe, 0.01% Mg, 0.024% N und 0.06% Cl

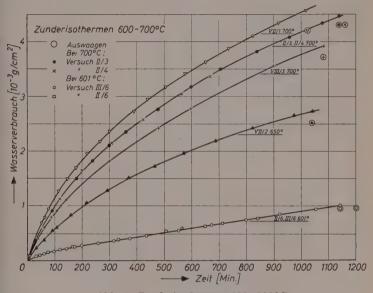


Abb. 5. Zunderisothermen 600-700°C

wurden analytisch bestimmt. Der Titanschwamm wurde im Lichtbogenofen unter Vakuum umgeschmolzen und dann zu Stäben verpreßt, von denen die Proben abgestochen wurden. Es wurden Zunderisothermen zwischen 600 und 1000°C aufgenommen. Da die Reaktion bei der oberen Temperaturgrenze rund 60 mal so schnell verläuft wie bei der unteren, wurden die Probenabmessungen der Reaktionsgeschwindigkeit angepaßt. Die kleinste verwendete Probe hatte eine Oberfläche von etwa 1 cm², die größte eine solche von 14 cm². Die Meßergebnisse sind in den Abb. 5 bis 7 dargestellt. Einige der Isothermen wurden mehrfach bestimmt und gaben zum Teil abweichende Ergebnisse. Daß diese Abweichungen nicht so sehr auf Fehler in der Messung als vielmehr auf reelle Unterschiede in der Reaktions-

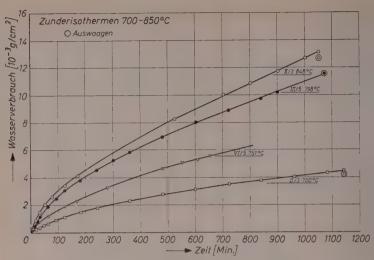


Abb. 6. Zunderisothermen 700-850°C

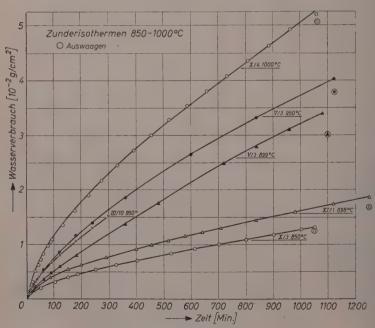


Abb. 7. Zunderisothermen 850-1000°C

geschwindigkeit zurückzuführen sind, geht einerseits aus den bei den Versuchen angegebenen Auswaagen hervor, andererseits z.B. aber auch aus einem Vergleich der vier bei 700°C erhaltenen Isothermen. Hier wurden für die Versuche II/3 und II/4, die praktisch identische Werte ergaben, zwei Proben verwendet, die direkt hintereinander von dem

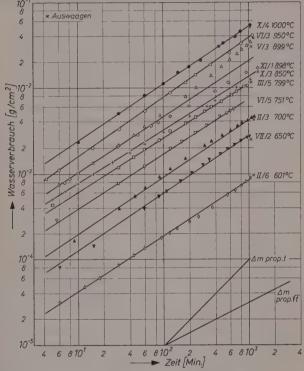


Abb. 8. Zunderisothermen 600-1000°C doppeltlogarithmisch aufgetragen

Preßstab geschnitten worden waren und daher vermutlich in Textur und Reinheit sehr gut übereinstimmten. Bei den Versuchen VII/1 und VIII/3 dagegen wurden die Proben von anderen Teilen des Preßstabes entnommen und gaben andere Ergebnisse. — Die recht großen Differenzen bei den bei 900°C angegebenen Isothermen müssen ebenfalls auf Unterschiede im Probenzustand zurückgeführt werden. Kontrollversuche zeigten, daß der Stababschnitt, von dem Probe XI/1

entnommen war, auch bei anderen Temperaturen geringere Verzunderungsgeschwindigkeiten aufwies, als sie sonst erhalten wurden. Leider war es nicht möglich, für alle Versuche Material aus der gleichen Stelle des Preßstabes zu verwenden.

Die gefundenen Kurven sind keine Parabeln. Bei einer doppeltlogarithmischen Auftragung, wie sie in Abb. 8 erfolgt ist, sieht man,

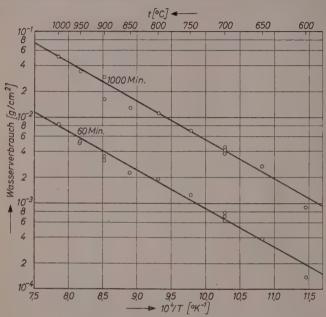


Abb. 9. Wasseraufnahme nach 60 und 1000 Minuten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur

daß — wenn man den Kurvenverlauf durch eine Gerade approximiert — etwa

$$arDelta\,mpprox a\;t^{\;2}/^{3}$$
 ( $arDelta\,m=\;$  Gewichtszunahme,  $t=\;$  Zeit)

zu gelten hätte. Für ein solches Zeitgesetz fehlt jedoch bisher jede theoretische Erklärung, und es ist anzunehmen, daß eine derartige Approximation durch ein einheitliches Potenzgesetz keine den realen Verhältnissen entsprechende Grundlage besitzt.

In Abb. 9 sind die nach 60 bzw. 1000 Minuten gemessenen Wasseraufnahmen logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur

aufgetragen. Beide Punktgruppen liegen gut in der Nähe von Geraden, aus denen sich eine Aktivierungsenergie von 20,4 bzw. 20,9 kcal/Mol berechnen läßt.

Die von Lutschkin und Iljin<sup>4</sup> nach 1stündiger Oxydation bei Atmosphärendruck gemessenen Gewichtszunahmen liegen durchweg höher als die Werte der vorliegenden Untersuchung, ordnen sich aber auch gut auf einer Arrhenius-Geraden an, aus der man eine Aktivierungsenergie von 19,1 kcal/Mol errechnen kann.

Die Menge des abgepumpten Wasserstoffs ist nur ungenau zu bestimmen. Die Abführungsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit ab. Da sie auch vom Wasserstoffdruck im Reaktionsraum abhängt, bedeutet das eine anfänglich erhöhte Wasserstoffkonzentration über der Probe. Der Wasserstoffgehalt der Probe ist als Differenz von Zuführung und Abführung erst recht nicht genau festzulegen. Zu Beginn der Versuche war das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Zuführung und Abführung stets größer als zu späteren Zeiten, wo es etwa den Wert 1 erreichte

### Untersuchung der Reaktionsprodukte

Die sich bei der Oxydation des Titan in Wasserdampf bildenden Zunderschichten haben eine grau-blaue Färbung und zeigen - besonders nach längerer Reaktion bei hohen Temperaturen – eine grobkristalline, scharfkantig-rauhe Oberfläche.

Die bei Temperaturen bis etwa 750°C entstehenden Oxydschichten haften sehr fest an der Probe, die bei höheren Temperaturen entstehenden dickeren Schichten lassen sich verhältnismäßig leicht abblättern. Die Farbe des Zunders ist nicht über die ganze Tiefe gleich. Der äußeren grauen, grobkristallinen Schicht, deren Korngröße nach innen abnimmt, folgt eine etwas hellere dünne und feinkörnige Schicht, die mit einer direkt darunterliegenden, ebenfalls recht dünnen, blauschwarzen Schicht meist fest verbunden ist. Manchmal trennt sich die grauschwarze Doppelschicht von der äußeren Schicht ab. Unter dem abblätternden Zunder ist die Probe hellgrau, und nach kurzem Glätten mit feinem Schmirgelpapier tritt metallischer Glanz auf.

Die Herstellung einwandfreier, sich über den Bereich des Grundmetalles wie des Oxyds erstreckender, metallographischer Präparate stieß wegen der großen Härteunterschiede auf Schwierigkeiten. Es ließen sich jedoch einige Aufnahmen gewinnen, die vor allem die Diffusionserscheinungen im metallischen Kern befriedigend wiedergeben

Die Abb. 10 bis 12 zeigen Schliffbilder von Proben, die etwa 20 Stunden lang in Wasserdampf behandelt wurden. Oberhalb einer auffallenden, hellen, metallischen Zone, deren Breite mit wachsender Temperatur stark zunimmt, sieht man die grau erscheinende eigentliche



Abb. 10. Schliffbild, Probe etwa 20 Stunden bei 650°C in Wasserdampf (V = 300)



Abb. 11. Schliffbild, Probe etwa 20 Stunden bei 800°C in Wasserdampf (V = 300)

Zunderschicht. Nimmt man an, daß das Wachstum der hellen Zone lurch einen Diffusionsvorgang bestimmt wird, so kann man mit der Gleichung

$$\overline{x^2} = 2 Dt$$

eine Abschätzung des Diffusionskoeffizienten D erhalten.  $x^2$  ist dabei las mittlere Verschiebungsquadrat aller während der Zeit t ein-



Abb. 12. Schliffbild, Probe etwa 20 Stunden bei 950°C in Wasserdampf (äußere Zunderschicht entfernt) (V = 150)

liffundierten Atome, das man etwa mit dem Quadrat der Zonenbreite deichsetzen kann.

In Abb. 13 sind die so geschätzten Diffusionskoeffizienten als unktion der reziproken absoluten Temperatur logarithmisch aufgeragen (Kreise). Zugleich enthält die Abbildung die Diffusionscoeffizienten von Sauerstoff und Wasserstoff in den beiden Titannodifikationen, wie sie von Ogden und Jaffee<sup>7</sup> und von Wasilewski and Kehl<sup>8</sup> angegeben wurden.

Abb. 14 zeigt den Verlauf der Mikrohärte aus Messungen an der Probe der Abb. 12. Er bestätigt, daß es sich bei der hellen Schicht

<sup>7</sup> H. R. Ogden und R. I. JAFFEE, TML-Report No. 20, 19, 10, 1955, Battelle ! Iemorial Institute, Columbus, Ohio.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> R. J. Wasilewski und G. L. Kehl, Metallurgia [Manchester] 49 (1954)

um eine Diffusionszone handelt. Da eine Röntgen-Rückstrahlaufnahme für die äußere Schicht das Gitter des  $\alpha$ -Titans ergab, ist der Härtesprung der Phasengrenze  $\alpha$ -Titan  $\rightarrow \beta$ -Titan zuzuschreiben.

Die durch metallographische Methoden schlecht erfaßbaren äußeren Zunderschichten wurden röntgenographisch nach dem Debye-

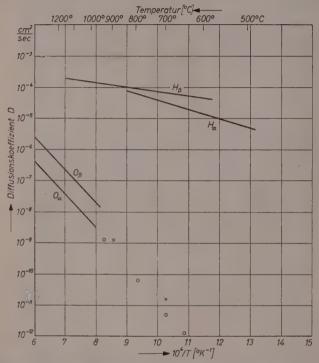


Abb. 13. Abgeschätzte Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs (Kreise um Kreuze) sowie Literaturwerte der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff um Sauerstoff in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Titan (Die Kreuze entstammen Kurzzeitversuchen von 6 Minuten)

Scherrer-Verfahren untersucht. Ein Rutil-Präparat, von dem unte gleichen Bedingungen eine Aufnahme gemacht wurde, diente als Vergleichssubstanz. Es zeigte sich, daß alle erhaltenen Diagramme, ob si nun von dem gesamten abgeblätterten Zunder, von verschiedene Schichten des Zunders einer Probe oder auch von dem Vergleichs präparat stammten, hinsichtlich Lage und Intensität der Reflexe gu

ibereinstimmten und sich mit Hilfe der von Енглісн<sup>9</sup> angegebenen Fitterkonstanten des  $TiO_2$  indizieren ließen.

Trotz des unterschiedlichen Aussehens der Zunderschichten erhält nan also stets das Rutilgitter, und die verschiedenen Farbtöne sind

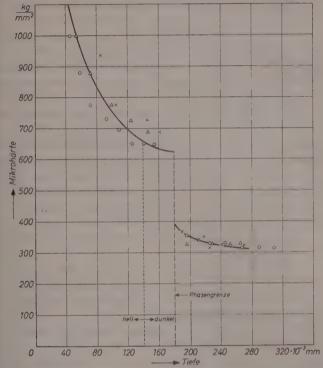


Abb. 14. Verlauf der Mikrohärte an der Probe der Abb. 12. (Die verschiedenen Symbole kennzeichnen die Meßpunkte dreier Meßreihen)

daher, wie im Anschluß an Hauffe<sup>3</sup> vermutet werden darf, auf eine unterschiedliche Sauerstoff-Leerstellenkonzentration zurückzuführen.

Um zu klären, an welcher der beiden Phasengrenzen die Oxydbildung erfolgt, wurden Markenexperimente vorgenommen, bei denen ein Wollastondraht von 0,004 mm Ø, seitlich durch kleine Gewichte belastet, über die Probe gelegt wurde. Der Draht wurde nach der Verzunderung stellenweise auf, stellenweise in der Zunderschicht gefunden,

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> P. Ehrlich, Z. Elektrochem. angew. physik. ('hem. 45 (1939) 362.

niemals aber an der inneren Zundergrenzfläche. Es ist daraus alsc nur zu schließen, daß keine überwiegende Metallionendiffusion in der Schicht stattfindet. Ob die Sauerstoffionen praktisch allein diffundieren oder ob daneben eine Metallionendiffusion von gleicher Größenordnung vorliegt, ist nicht sieher zu entscheiden.

#### C. Diskussion

Da die beobachtete Verzunderungsreaktion nicht dem parabolischen Gesetz gehorcht, kann ein ungestörter diffusionsgesteuerter Vorgang, wie er durch die Wagnersche Zundertheorie 10 beschrieben wird, hier nicht vorliegen. Die Dicke der auftretenden Schichten schließt ferner Mechanismen aus, bei denen elektrische Felder nennenswerten Einfluß auf die Verzunderungsgeschwindigkeit besitzen. Grenzflächenreaktionen scheiden als allein geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte ebenfalls aus, da sie einen linearen Verlauf der Zunderisothermen zur Folge haben müßten. Eine Konkurrenz zwischen parabolischem und linearen Zeitgesetz müßte nach Evans 11 und Fischbeck 12 formal durch die Gleichung  $a\Delta m + b(\Delta m)^2 = t$  zu beschreiben sein. Es zeigt sich jedoch, daß eine Auftragung von  $t/\Delta m$  gegen  $\Delta m$  keine Geraden ergibt, so daß auch diese Möglichkeit ausgeschlossen werden muß.

Da ein einfacher Mechanismus nicht vorliegt, ist zunächst die Frage zu stellen, ob die entstehenden Zunderschichten dicht sind. Die Regel von Pilling und Bedworth<sup>13</sup>, nach der das entstehende Oxyd ein größeres Molvolumen besitzen muß als das Metall, ist nach den Messungen von Ehrlich<sup>9</sup> für sämtliche Titanoxyde erfüllt. Das Aussehen der Zunderschichten gibt keinen Anlaß, Poren zu vermuten. Mit der Zeit sich öffnende Poren könnten eine Beschleunigung der Reaktion verursachen und daher für die Abweichung vom parabolischen Gesetz verantwortlich sein. Die recht gute formale Übereinstimmung des beobachteten Zundergesetzes bei verschiedenen Temperaturen macht jedoch das Vorhandensein von Poren unwahrscheinlich. Es besteht also kein Anlaß an der Dichtigkeit der Zunderschichten zu zweifeln, solange nicht alle anderen Deutungsmöglichkeiten für den Zundermechanismus erschöpft sind.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> C. Wagner, Z. physik, Chem., Abt. B 21 (1933) 25; 32 (1936) 447.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> U. R. Evans, Trans. electrochem. Soc. 46 (1924) 267.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> K. Fischbeck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39 (1933) 316.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> N. B. Pilling und R. E. Bedworth, J. Inst. Metals 29 (1923) 529.

Ein den gemessenen Kurven entsprechender Verlauf könnte z. B. lann beobachtet werden, wenn eine im Grunde dem parabolischen esetz folgende Reaktion mit der Zeit beschleunigt oder am Anfang erlangsamt ist. Da zu Anfang der Verzunderung viel Wasserstoff entsteht und im Gasraum ein höherer Wasserstoffpartialdruck, in der Probe jedoch eine geringere Wasserstoffkonzentration herrscht als zu späteren Zeiten, ist möglicherweise der Wasserstoff für einen solchen Effekt verantwortlich.

TiO, ist nach Messungen von Hauffe u. Mitarb. 14 sowie Brecken-RIDGE und HOSLER 15 ein n-Leiter und es darf in Anlehnung an HAUFFE 3 angenommen werden, daß der Sauerstoffunterschuß seines Gitters überwiegend durch Bildung von Sauerstoffionenleerstellen verursacht ist. Für eine Verzunderungsreaktion, bei der der Transport durch die n-leitende Oxydschicht über Sauerstoffionenleerstellen erfolgt, gilt nach Wagner 16 für die parabolische Zunderkonstante die Beziehung k =eonst  $(1 - c_{\sigma^i}c_i)$ , wo  $c_{\sigma}$  bzw.  $c_i$  die Leerstellenkonzentrationen an der Außen-bzw. Innenfläche der Zunderschicht bedeuten  $(c_a < c_i)$ . Durch den Sauerstoffdruck im Außenraum kann  $c_a$  beeinflußt werden, und die Änderung von  $c_a$  wird sich auf k auswirken, wenn  $c_a$  in die Größenordnung von  $c_i$  kommt, d. h. wenn der äußere Sauerstoffdruck mit dem Sättigungsdruck des Oxyds vergleichbar wird.

Wenn zu Beginn der Verzunderungsreaktion über der Probe ein größerer Wasserstoffdruck herrscht als zu späteren Zeiten, so ist gemäß dem Gleichgewicht  $P_{H,0}$   $P_{H,0}$   $P_{H,0}$   $P_{0,0}^{1,2}$  - const. der im Wasserdampf ohnehin kleine Sauerstoffpartialdruck anfangs vermindert und ca und c, können, wie die thermodynamischen Daten zeigen, vergleichbar sein; die Zunderkonstante wird daher anfangs einen kleineren Wert besitzen als später. Demgemäß ist dann aber der zeitliche Anstieg stärker, als es dem parabolischen Gesetz entspricht.

Eine exakte Nachprüfung dieses Mechanismus hätte zur Voraussetzung, daß der Wasserstoffdruck über der Probe durch die Versuchsbedingungen fixierbar und meßbar ist, was jedoch mit den gegebenen Mitteln nicht gelingt.

Denkbar ist auch, daß die Zunahme der Wasserstoffkonzentration im Probenkern eine Modifikation des parabolischen Gesetzes verursacht.

<sup>14</sup> K. HAUFFE, H. GRUNEWALD und R. TRÄNCKLER-GREESE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 937.

<sup>15</sup> R. G. Breckenridge und W. R. Hosler, Phys. Rev. (2) 83 (1951) 227.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> C. Wagner in "Atom Movements" (ASM), Cleveland, Ohio, 1951, S. 153.

Wenn durch den Wasserstoff eine Änderung des chemischen Potentials an der Phasengrenze Metall-Zunder oder eine Änderung der Sauerstoffdiffusion im metallischen Kern hervorgerufen wird, könnte eine solche Beeinflussung der Zunderkonstanten erwartet werden. Über beide Effekte liegen jedoch keinerlei Angaben vor.

Wenn sich die erhaltenen Zunderisothermen, wie eben erläutert, durch ein modifiziertes parabolisches Gesetz beschreiben lassen, ist ein Vergleich der gefundenen Aktivierungsenergie mit den Resultaten derjenigen Autoren möglich, die in Sauerstoff ein parabolisches Gesetz gefunden haben. Da im allgemeinen die Aktivierungsenergie für die Zunderkonstante k' eines in der Form  $\Delta m = \sqrt{k'}t$  angesetzten parabolischen Gesetzes angegeben wird, ist der oben angegebene Wert von 20,6 kcal/Mol zu diesem Vergleich zu verdoppeln, d. h. 41,2 kcal/Mol zugrunde zu legen.

RICHARDSON und GRANT<sup>17</sup> fanden bei Versuchen zwischen 700 und 1050 °C in Sauerstoff ein parabolisches Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von 47,4 kcal/Mol, aus den Werten von Jenkins<sup>18</sup> (650 bis 950 °C) lassen sich 44 kcal/Mol berechnen. SIMNAD, SPILNERS und Katz<sup>19</sup> erhielten dagegen für sauerstofffreies Jodid-Titan zwischen 800 und 1200 °C 64 kcal/Mol (in der Originalarbeit halber Wert). Aus den Wasserdampfversuchen von Lutschkin und Iljin<sup>4</sup> ergeben sich 38,2 kcal/Mol. Andere Autoren erhielten zum Teil lineare Zeitgesetze, so daß ein Vergleich mit ihren Werten nicht sinnvoll ist.

Die Gegenüberstellung zeigt, daß sich die in der vorliegenden Arbeit gemessene Aktivierungsenergie befriedigend in die bekannten Werte einfügt, und macht es darüber hinaus wahrscheinlich, daß der Oxydation in Sauerstoff und in Wasserdampf der gleiche geschwindigkeitsbestimmende Vorgang zugrunde liegt.

Der Metallgesellschaft AG. in Frankfurt (Main) danken wir für die Möglichkeit zur Ausführung dieser Arbeit und die Bereitstellung der erforderlichen Mittel. Beim Aufbau der Apparatur hat uns vor allem Herr K. Stadtler in dankenswerter Weise unterstützt.

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt (Main)

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> L. S. RICHARDSON und N. J. GRANT, J. Metals 6 (1954) 69.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> A. E. Jenkins, J. Inst. Metals 84 (1955) 1.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> M. Simnad, A. Spilners und O. Katz, J. Metals 7 (1955) 645.

# The Study of Energy Transfer and Energy Distributions in Fast Chemical Reactions by Flash Photolysis and Kinetic Spectroscopy

By

W. D. MCGRATH and R. G. W. NORRISH

With 3 figures

(Received 9, 1, 58)

The production and subsequent behaviour of highly vibrationally excited molecules in chemical reactions is at present imperfectly understood. In particular there is a complete lack of any theory to account for energy exchange involving such highly vibrationally excited species during collision processes.

Studies on the excitation and de-excitation of the lower vibrational levels usually utilise a relaxation technique. This implies a rapid change of some external parameter such as pressure, which affects the energy of the system resulting in a change in equilibrium after some specific time known as the relaxation time. Such phenomena as the dispersion of high frequency sound in gases 1 and the behaviour of a rapidly expanding gas from a nozzle 2 can be explained in terms of relaxation effects. Here we are concerned with comparatively small amounts of energy and the energy levels involved are only one or two above the ground state.

Theoretical treatments of energy exchange have now been developed to a reasonable degree for the low energy transfers<sup>3</sup>. The treatments of

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L. Bergmann, "Der Ultraschall", 5th edn. Herzel, Zürich, 1949.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> P. W. Huber and A. Kantrowitz, J. Chem. Physics 15 (1947) 275.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> J. C. McCoubrey and W. D. McGrath, Quart. Rev. (chem. Soc., London) XI (1957) No. 2.

Zener<sup>4</sup> and Landau and Teller<sup>5</sup> showed that low molecular mass should favour translation vibration transfers. More recent quantum mechanical treatments by Schwarz, Slawsky and Herzfeld<sup>6</sup> have indicated that for diatomic molecules  $z_{10}$  the number of necessary collisions for deactivation depends exponentially on the frequency. Detailed experimental work on polyatomic molecules has shown however that the values of  $z_{10}$  referring to the lowest mode of vibration do not show the same quantitative dependence as predicted by theory. The theory also predicts that a molecule possessing a vibration frequency close to that in the excited molecule will be efficient due to resonance exchange.

As stated previously no adequate theory exists for energy transfer involving molecules with considerable vibrational excitation, e. g. 6—20 quanta. Here the quanta are much smaller due to the reduction in spacing of energy levels high up the potential curve. This is particularly true in the atom and radical recombinations. Also, although experimental results on low energy transfers are capable of analysis to give values of transition probabilities for a particular deactivation, in the methods for high energy studies the complexity of the phenomena involved makes it difficult to assign numerical values to any definite molecular deactivation step. As a consequence most of these studies are of a comparative nature only.

The only principal experimental methods until recently available for high energy studies were atom and radical recombination experiments <sup>7,8,9,10</sup>, and studies of the dependence of unimolecular rate constants on pressure <sup>11,12</sup>. The latter work involves vibrational deacti-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> C. ZENER, Physic Rev. 37 (1931) 556.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> L. LANDAU and E. TELLER, Physik. Z. Sowjetunion 10 (1936) 34.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> R. N. Schwartz, Z. I. Slawsky and K. F. Herzfeld, J. Chem. Physics 20 (1952) 1591.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> E. Rabinowitch and W. C. Wood, Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 907.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> K. E. Russell and J. Simons, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 217 (1953) 271.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> M. I. Christie, R. G. W. Norrish and G. Porter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 216 (1952) 152.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> M. I. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish and G. Porter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 231 (1955) 446.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> M. Volmer and H. Fröhlich, Z. physik. Chem., Abt. B 19 (1932) 84.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> H. O. PRITCHARD, R. G. SOWDEN and A. F. TROTMAN-DICKENSON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 217 (1953) 563.

vation of molecules with around 10—20 quanta. Certain gas reactions which conform to a unimolecular rate law at high pressures change to bimolecular as the pressure is reduced to a low enough value. This is due to removal of the activated molecules by reaction and an insufficient collision rate to maintain the stationary Boltzmann concentration of molecules possessing the critical amount of energy for reaction. Addition of some gas which does not take part chemically in the reaction can restore the unimolecular conditions and the ratio of the amount of gas required to do this to that of the reacting gas itself gives the relative efficiency for maintaining the steady state concentration of activated molecules by collision. This type of study is of very limited application however since only very few reactions truly conform to the required conditions and neither of the two theoretical treatments (Kassel<sup>13</sup>, Slater<sup>14</sup>) is suited to an interpretation of the relative effects of added gases in bringing about energy transfer.

Recombination reactions have usually been analysed in terms of the third order rate constant for the reaction

$$X + X + M \rightarrow X_2 + M. \tag{1}$$

Most of the accurate work in this field has been done on the reaction

$$I + I + M \rightarrow I_2 + M. \tag{2}$$

The exact interpretation of the results in terms of energy transfer however is as yet by no means certain.

In the case of  $I_2$  acting as the third body there is evidence<sup>9</sup> of the production of a transient  $I_3$  species which then reacts with I as follows

$$I_3 + I \rightarrow I_2 + I_2$$
. (3)

Christie, Harrison, Norrish and Porter<sup>10</sup> have found the following values of  $k_M$ , the rate constant for reaction (2) , various inert gases and iodine.

Table 1							
Gas(M)	He	Ne	A	Kr	Xe	$I_2$	
$(10^{32})  k_{M}$	0.67	0.92	1.84	2.25	2.99	470.0	

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> L. S. Kassel, "The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions", Chemical Catalog Co., New York 1932.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> N. B. Slater, Philos. Trans. Roy. Soc. [London], Ser. A 246 (1953) 57.

It may be suggested that in all cases involving iodine atom recombination a complex I M is involved but there is no conclusive evidence for this at present.

### Spectroscopic Methods

In principle some spectroscopic methods of following the formation: and deactivation of vibrationally excited species should provide a great deal of precise information. Until recently however the only work of note in this field was that of DWYER 15 who investigated the deactivation of iodine molecules excited by an electric discharge. This method depends on the Franck-Condon principle that when the iodine atoms are excited to a higher electronic state they will radiate and drop to higher vibrational levels in the ground state. Only the first excited vibrational level of iodine was investigated by DWYER. His results showed that iodine molecules raised to the first excited vibrational level were able to persist in this level for about 1/30 sec. i. e. they could survive several thousand collisions without deactivation. This observation is in general agreement with those from ultrasonic work, in which many molecules have been found that require several thousand collisions for deactivation from the first vibrational level to the ground state. Unfortunately DWYER's method was not employed for the detailed investigation of the effects of foreign gases on the deactivation of iodine.

Recently it has become possible to detect highly vibrationally excited species formed during chemical reactions by spectroscopic means, and this method seems to have great promise for investigations of their behaviour in fast chemical reactions. Lipscomb, Norrish and Thrush  $^{16}$  investigating the flash photolysis of  $ClO_2$  and  $NO_2$  were able to show that the reactions

$$O + ClO_2 \rightarrow ClO + O_2^* \tag{4}$$

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2^* \tag{5}$$

resulted in the oxygen molecule being initially produced with up to eight quanta of vibrational energy, but in the ground electronic state.

A typical spectrum is shown in Fig. 1. As can be seen from the figure vibrationally excited oxygen appears at the shortest time delay

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> R. J. DWYER, J. Chem. Physics 7 (1939) 40.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> F. J. LIPSCOMB, R. G. W. NORRISH and B. A. THRUSH, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 233 (1956) 455.

attainable after the photolytic flash. The chlorine dioxide, which is a strong absorber, is almost completely decomposed at this stage and a strong spectrum due to the CIO radical appears along with the SCHU-MANN-RUNGE spectrum of oxygen. The latter spectrum is most intense at the shortest delay time, and the CO and excited oxygen decay relatively slowly. With nitrogen dioxide, however, the absorption is weaker resulting in less initial decomposition and the excited oxygen spectrum instead of being at maximum intensity at the shortest delay time follows the intensity-time curve of the flash producing it. The vibrationally excited molecules, as well as being in their ground electronic states, had a rotational temperature consistent with room temperature, since the experiments were carried out under isothermal conditions, i.e. with a large excess of inert gas present. LIPSCOMB. Norrish and Thrush were also able to make an estimate of the efficiencies of various molecules in deactivating the O, from the 6th to 5th vibrational level. The results are in good general agreement with those obtained from ultrasonic observations. From the flash photolysis work it was concluded that free radicals and molecules having a vibrational frequency capable of resonance transfer with the frequency interval of the oxygen were most efficient.

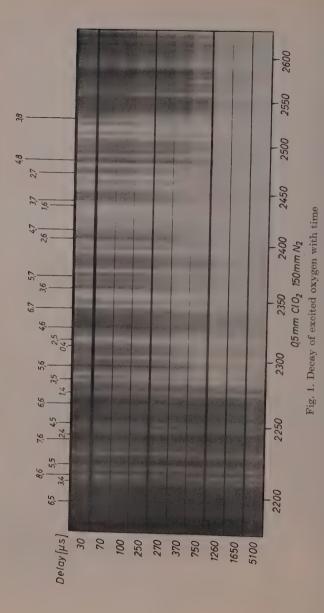
The results of Lipscomb. Norrish and Thrush are summarised in column b of Table 2, along with Knesen's values  $^{17}$  for  $z_{10}$  the number

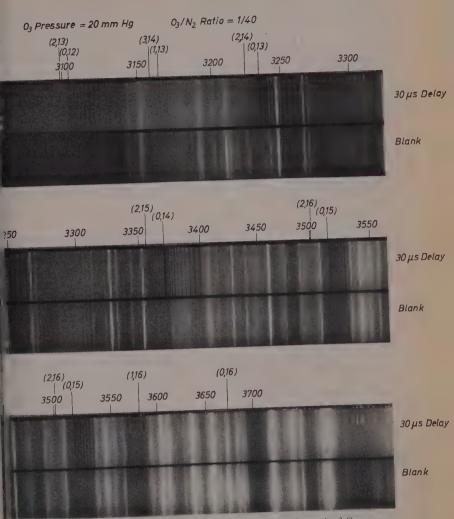
Table 2

a	l b	e	d
Deactivating	No. of collisions	No. of collisions	Nearest vibration
Molecule	for deactivation	for deactivation	frequencies (cm1)
	$6 \rightarrow 5$	1 → 0	1
He		1 - 5.105	_
A	107		_
$N_2$	107	10 <sup>5</sup>	2359
$O_2$		5.105	
CO,	7000	25,000	1286, 1388
cio	2000		868
ClO <sub>2</sub>	2000		945, 1106
NO.	500		1320, 1621
CO	_	8,500	
$H_{\bullet}O$	_	400	

Oxygen frequency interval  $6 \rightarrow 5 = 1440 \text{ cm.}^{-1}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> H. O. Kneser, Ann. Physik. 21 (1935) 682.





F. 2. SCHUMANN-RUNGE Absorption spectrum of vibrationally excited Oxygen produced during the flash photolysis of Ozone

of collisions required for the deactivation of the 1st excited state of oxygen obtained from ultrasonics, in column c. As can be seen there is general agreement between the two sets of values. The inert gases and nitrogen are extremely inefficient in both cases. It would be of considerable interest to determine if the influence of water is as marked in the deactivation of the higher vibrational states as it is for the  $1 \rightarrow 0$  deactivation.

McGrath and Norrish<sup>18</sup> investigating the ozone photolysis were further able to show that the secondary reaction

$$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^*$$
 (6)

resulted in the production of oxygen molecules with up to 16 quanta of vibrational energy and that these vibrationally hot molecules could propagate a chain reaction by dissociation of ozone molecules according to

$$O_2^* + O_3 \to 2O_2 + O$$
. (7)

While this is a most interesting example of how such molecules can themselves propagate a reaction it causes complications in attempts to estimate efficiencies for the purely physical deactivation of the  $O_2$ \* by collision with other molecules.

Fig. 2 shows a spectrum of vibrationally excited oxygen obtained  $30 \mu$  sec. after the beginning of the photolytic flash using 2 cm. Hg pressure of ozone and 80 cm. Hg. of nitrogen as diluent gas. Absorption due to undecomposed ozone makes it impossible to detect any bands below 3040 Å but it appears that the initial vibrational energy distribution has a maximum value at  $\nu''=13$  (53.5 k.cal/mole.).

Due to the importance of the three body recombination reaction  $O+O_2+M\to O_3+M$  the ozone decay is quite slow with nitrogen in excess although ozone is an extremely strong absorber. This results in a similar state of affairs as with the  $NO_2$  experiments, i.e. that the intensity of the Schumann-Runge spectrum follows the intensity-time characteristics of the photolytic flash.

The formation of excited oxygen is again a very rapid process absorption due to the 0.12, 0.13, 0.14, and 0.15 bands being visible at the shortest time delay and rising to a maximum with the light output When the light output falls off the spectrum rapidly disappears, having gone entirely by about 240  $\mu$  sec.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> W. D. McGrath and R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 242 (1957) 265.

Here, we see that, in contrast to the  $ClO_2$  work, the excited oxygen is rapidly deactivated. The rapid removal of the  $O_2^*$  by ozone is attributable not only to the dissociation reaction (7) but also to the high efficiency of ozone molecules for physical deactivation of the  $O_2^*$ . This fact had already been indicated by the work of Beretta and Schulacher 19 who studied the photolysis by conventional methods. The reason for this high efficiency is almost certainly due to the possibility of a resonance exchange between the vibrational levels of the ozone and he  $O_2^*$ .

## Energy Distribution within Reaction Products

A most important point to arise out of a study of these and other related reactions is the reason for the preferential formation of vibrational energy at the expense of other forms and the apparent strongly non equilibrated distributation of this energy within the products.

The most striking case of a non equilibrated energy distribution in the products of an atom attack reaction occurs in the only other closely allied reaction to the three so far mentioned. This involved the introduction of hydrogen atoms into ozone and the recording of the infra red emission spectrum of the OH radicals produced. McKinley. Garvin and Boudart 20 were able to show from this that a great proportion of the total energy liberated appeared as vibrational excitation of the OH. The following table gives a summary of those reactions so far investigated spectroscopically which show this phenomenon.

Considerations of this table together with various other reactions discussed in a later section, indicate that in a reaction involving the

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> U. BERETTA and H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem., Abt. B 17 (1932) 417.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> J. D. McKinley, D. Garvin and M. J. Boudart, J. chem. Physics 23 (1955) 784.

attack by an atom on a triatomic molecule, the product which contains the newly formed bond takes a very high proportion of the energy released in the reaction.

In many of the reactions cited there is enough energy released for electronic excitation of the products but this evidently does not occur because of spin conservation. In the ozone/oxygen atom reaction however it is probable that the other oxygen molecule, not containing the new bond, is formed in the  $^{\prime}\Delta$  state, assuming ozone has a singlet ground state.

The maximum amount of energy of appearing as vibrational excitation in the newly formed bond is most likely governed by considerations of repulsion or lack of repulsion between the products immediately formed from the transition complex. Polanyi<sup>21</sup> was able to show that for the simpler case of atom + diatomic molecule, lack of such repulsion favoured a maximum conversion of the heat of reaction to vibrational excitation of the molecular product, at the expense of translational and rotational excitation of the products.

### **Kinetics of Ozone Decomposition**

The incidence of energy chains in chemical reactions, particularly those initiated by light, seems to be comparatively rare. In the case of the photolysis of ozone, however, previous work  $^{19,22,23}$  had definitely led to the conclusion that a simple atom chain mechanism was quite inadequate to explain the results and it was assumed in the absence of definite spectroscopic evidence that a chain of energy rich oxygen molecules was involved, produced by the highly exothermic reaction (6). The nature of this excitation was assumed to be electronic but it is now proved by the spectroscopic investigations described that vibrational excitation rather than excitation to some electronic level such as the  $'\Sigma$  state is operative. The reaction scheme

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \tag{8}$$

$$O + O_3 \rightarrow O_2^* + O_2$$
 (9)

$$O_2^* + O_3 \to 2O_2 + O$$
 (10)

together with equations representing physical deactivation of the  $O_2$ \* by other molecules and the recombination reaction seem quite adequate

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> M. G. Evans and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 178.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> L. J. Heidt, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1710.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> W. A. NOYES and P. A. LEIGHTON, "The Photochemistry of Gases". Reinhold Publishing Corp., New York 1941.

for explaining the photolysis of ozone even at low wavelengths rather than by involving such devices as a photon propagated chain <sup>24</sup>, <sup>32</sup>. The particular states of the atoms and molecules concerned in the reaction scheme can be ascertained with reasonable certainty <sup>18</sup>.

The pronounced difference in decay time for the excited oxygen in the  $ClO_2$  photolysis, and in the ozone photolysis is noteworthy and worth emphasising. Whereas in the former the degree of vibrational excitation and the magnitudes of the bond dissociation energies make it impossible for the  $O_2^*$  to participate directly in any chain mechanism, a very different state of affairs exists in the ozone decomposition. Here we have vibrational energies of the  $O_2^*$  well in excess of the dissociation energy of ozone and as a result of this the highly excited oxygen is being continually drained away due to reaction (10). As well as this "chemical" deactivation of course we have the extremely efficient physical deactivation of  $O_2^*$  by ozone.

Although an exact treatment of the kinetics of ozone decay in the flash photolytic experiments is not possible, by choosing the right experimental conditions it is possible to estimate the efficiencies of third bodies for the recombination reaction

$$O + O_2 + M \to O_3 + M.$$
 (11)

Thus when small amounts of ozone are used with a large excess of some chemically unreactive gas M and the rate of ozone decay with time followed by means of absorption spectrophotometry it is found that the rate of decay depends markedly on the type of inert gas M.

Table 4 gives a summary of the efficiencies of the various molecules M for the recombination reaction (11) obtained by McGrath and Norrish.

Table 4

M	He	A	$SF_6$	CO <sub>2</sub>	$N_2$	$N_2O$
Relative Efficiency	1	1	1 · 5	14	16	17

These figures are in general agreement with those of Beretta and Schumacher<sup>19</sup> for helium, argon, nitrogen and carbon dioxide except that nitrogen shows a slightly greater relative efficiency than carbon dioxide in the spectroscopic experiments. Considering the difference in

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> S. W. Benson, J. chem. Physics 26 (1957) 1351.

experimental methods however this difference is not significant. The reason for this surprisingly large efficiency of nitrogen is by no means clear. Although it may be that incipient chemical affinity has some influence in the three body recombination experiments as in ultrasonics<sup>25, 26</sup> a more reasonable suggestion for explaining these results would seem to be a division of the molecules M into two main groups. (1) the inert gases and  $SF_6$ , (2)  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  and  $N_2O$ . The gases consisting group (1) exhibit low efficiency, are spherically symmetrical\* and chemically inert. Those of group (2) show much greater efficiencies. It seems plausible to suggest that two quite different mechanisms of energy transfer are operative in the two groups.

## Other Examples of Energy Distribution in the Products of Chemical Reactions

The production of excited species by a direct recombination of the type  $A+B\to AB$  is rare. Conservation of momentum compells most of the energy of recombination to be taken up by vibration and unless the association complex is stabilised by collision with a third body dissociation results. If however the association complex is formed in an electronically excited state it can stabilise itself by emitting a large part of the energy of recombination as radiation giving a recombination continuum<sup>33</sup>.

e. g. 
$$CO + O \to CO_2^* \to CO_2 + h \nu$$
. (12)

It would be interesting to have other data on the nature and extent of excitation produced in chemical reactions of the type discussed. Recently Norrish and Zeelenberg<sup>27</sup> have given evidence of a similar continuous emission in the combination of sulphur and oxygen atoms, in which a mechanism of reversed predissociation, a so-called "preassociation", was postulated.

Chemiluminescent reactions, particularly in combustion, definitely give rise to electronically excited species but usually the systems are so complicated that no definite information can be obtained.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> A. EUCKEN and R. BECKER, Z. Physik. Chem., Abt. B 27 (1934) 235.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> B. Widom and S. H. Bauer, J. chem. Physics **21** (1953) 1670.

<sup>\*</sup> This distinction was first suggested to one of us by Professor Duschene of Liege and we hope to test it further.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> R. G. W. NORRISH and A. P. ZEELENBERG, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 240 (1957) 293.

The sodium flame reactions of Polanyr<sup>21</sup> are of importance in this espect since they indicate a similar formation of vibrational energy with again an extreme non equilibrium energy distribution in the products.

$$Na + X_2 \rightarrow NaX + X \tag{13}$$

$$X + Na_2 \rightarrow NaX^* + Na \tag{14}$$

$$NaX^* + Na \rightarrow NaX + Na^*; Na^* \rightarrow Na + h \nu.$$
 (15)

Iere X is a halogen atom. In the case of iodine the resultant NaI from 14) would appear to take all the available energy from the reaction in ts vibrational degree of freedom and subsequently by passing it to a odium atom, electronically exciting it, while the latter in turn drops to he ground state emitting radiation. Of course in these simple reactions the other product of the reaction is an atom and cannot be ribrationally excited.

Unfortunately the type of reaction listed in Table 3 is not at present menable to theoretical treatment, but the analogous reactions occuring in the Na/halogen cool flame have been partially analysed in erms of the energy surfaces involved; it was concluded that in a eaction of the type  $A \cdot \cdot \cdot B - C \rightarrow A \ B \cdot \cdot \cdot C$  absence of repulsion etween the products was the principal factor favouring a high conversion of the heat of reaction to vibration at the expense of transational and rotational energy.

A great deal more experimental work on reactions involving atom and radical attack is necessary before any definite conclusions can be ormed on the initial energy distribution within the products. The resent authors have recently been investigating two such reactions, samely

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO^* + O_2 \tag{16}$$

$$Br + O_3 \to BrO^* + O_2 \tag{17}$$

nd preliminary results indicate a similar state of affairs as with the ther reactions in Table 3.

Mixtures of chlorine and ozone with excess inert gas were photo-ysed under various conditions. These gases can be mixed without eaction in the dark as long as the  $O_3/Cl_2$  ratio does not exceed a certain alue (Norrish and Neville<sup>28</sup>). Using the usual flash technique both

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> R. G. W. Norrish and C. H. J. Neville, J. chem. Soc. [London] (1934) 864.

the chlorine and ozone are decomposed by the light and the ensuing reactions are quite complicated. Both the ClO radical and  $O_2^*$  can be detected immediately after the flash. When a soda glass filter is used however light wave lengths capable of ozone photolysis are eliminated and only dissociation of the chlorine is effected by the flash. We then have the following reaction scheme, the same as that proposed by NORRISH and NEVILLE<sup>28</sup> for the steady state reactions in the photolysis of ozone sensitized by chlorine

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl \left({}^{2}P_{*/_{\circ}}\right) + Cl \left({}^{2}P_{*/_{\circ}}\right)$$
 (18)

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \tag{19}$$

$$ClO + O_3 \rightarrow Cl + 2 O_2. \tag{20}$$

Under certain concentration conditions ClO<sub>3</sub> is also formed.

As expected from the considerations exposed above, the ClO formed in reaction (19) shows vibrational excitation, the maximum value of v'' may be as high as 5, although this is not yet certain. Immediately after flashing the strong v'' = O progression of ClO is observable, the same as that obtained in the photolysis of  $ClO_2^{16}$  except that the ozone cut off prevents all of it being seen at short time delays. As well as this we have the GAYDON flame bands of ClO previously only observed in emission<sup>29</sup>. Reaction (19) is exothermic to the extent of 40 k.cal/mole for normal  $Cl^2P_{3/2}$  atoms, and  $42 \cdot 5$  k.cal/mole for  $Cl(^2P_{3/2})$ .

When mixtures of bromine and ozone, with excess inert gas were photolysed using the soda glass filter an intense absorption spectrum due to BrO was obtained at the shortest time delay. This was of interest since no previous absorption spectrum attributable to BrO had been published. A short time previously however D. Ramsay<sup>34</sup> and A. P. Zeelenberg<sup>30</sup> had independently obtained the r'' = O sequence of this same spectrum. Ramsay obtained his spectrum by the flash photolysis of bromine and oxygen whereas Zeelenberg found it where a series of bromine containing compounds such as  $CCl_3$  Br,  $CCl_2$  BrH.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> A. G. GAYDON and G. PANNETIER, Nature (1948) 242.

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> A. P. ZEELENBERG, Nature (1958) 42.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> C. R. Patrick and J. C. Robb, Discuss. Faraday Soc. 17 (1954) 98.

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> W. D. McGrath and R. G. W. Norrish, Nature (1957) 1272.

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> K. J. Laidler, "The Chemical Kinetics of Excited States", p. 76. Clarendon Press, Oxford 1955.

<sup>34</sup> D. RAMSAY, Private Communication.

 $CBr_2H_2$ ,  $CBr_4$  and  $CClBrH_2$  were flash photolysed in the presence of oxygen. As well as the intense r''=O progression however we again and as a continuation of this to higher wave lengths the GAYDON flame bands of BrO due to vibrationally excited BrO. A similar reaction scheme to the chlorine/ozone mixtures can be offered for the bromine case.

$$Br_2 + h \nu \rightarrow Br (^2P_{3/2}) + Br (^2P_{1/2})$$
 (21)

$$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$$
 (22)

$$BrO + O_3 \rightarrow Br + 2 O_2.$$
 (23)

Reaction (22) is exothermic to the extent of 19 k.cal/mole for normal  ${}^{1}P_{s_{12}}$  Br atoms and 29 · 5 k.cal/mole for excited  ${}^{2}P_{s_{12}}$  Br atoms. BrO absorption bands with r'' up to 4 were visible in experiments both without filter and with soda glass filter permitting only dissociation of the bromine by light. In the former case  $O_{2}^{*}$  absorption was also risible as with the chlorine mixtures.

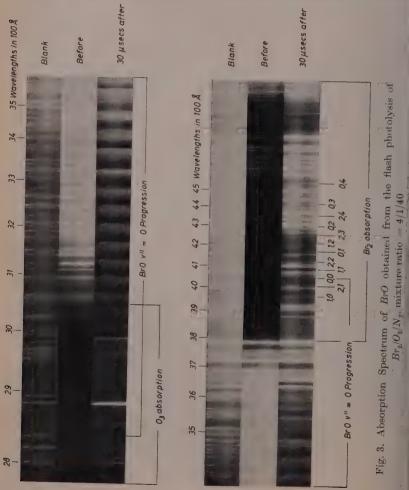
Figure 3 shows a typical spectrum obtained at the shortest time lelay after flashing a mixture of  $Br_2/N_2/O_3$  of ratio 1/50/1. The  $v^{\prime\prime}=O$  progression is particularly prominent, though in the print the higher  $v^{\prime\prime}$  bands are not easily seen at the relatively small dispersion used; they are clearly visible on the negative however.

It is of considerable importance to be able to predict the nature and legree of excitation in the various products of this type of reaction, since it will have a bearing on the lifetimes of excited intermediates. In he hydrogen-oxygen reaction for instance the collision  $H + O_2$  is resumed to give rise to the intermediate  $HO_2^*$  which in this case since t is the only product has an energy in excess of the dissociation limit md will dissociate unless stabilised by collision<sup>31</sup>. In many reactions nvolving attack by atoms or radicals vibrationally hot intermediates may be formed which could be stabilised by collision if their lifetime is sufficiently long. When the intermediates are of a complex nature with many modes of vibration the initial excess of energy in the new bond an be rapidly redistributed among the other modes due to vibration oupling and it will therefore require a long time in comparison with the collision time before sufficient energy is again accumulated in the dissociating bond. This is borne out experimentally and theoretically by the fact that the lifetime of vibrationally excited species increases n a most pronounced manner with the number of vibrational degrees of freedom.

With simple products however where any excess energy cannot be so disposed of, dissociation must result in many cases, and if for example a reaction of the type

$$X + A B C \rightarrow X A + B C - A H$$
 (24)

occurs in the kinetic scheme of some spectroscopically observed process, the nature of the energy distribution in the products could lead to the accumulation of most of the energy- $\Delta H$  in the bond X A. If the



value of- $\Delta H$  is in excess of the bond dissociation energy of XA, immediate dissociation of XA may result even though one might have expected that BC would remove enough to prevent this happening. Thus the spectrum due to XA would not be obtained.

It may be claimed that the methods of flash photolysis and kinetic spectroscopy have opened up new possibilities for the study of the kinetics of chemical reactions and that there is an interesting field awaiting investigation, of which the matter presented in the present communication forms but one example.

Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, England

## The Photolysis of Perfluoro Di-N-Propyl Ketone<sup>1</sup>

By

G. H. MILLER<sup>2</sup>, G. O. PRITCHARD<sup>3</sup> and E. W. R. STEACIE

With 3 figures

(Received 25. 10. 57)

### Abstract

The photolysis of perfluoro di-n-propyl ketone with light of wave length 3130 Å has been investigated. The initial step involves the formation of  $C_3F_7$  radicals and the only products are CO and  $C_6F_{14}$ . No disproportionation reaction involving  $C_3F_7$  radicals occurs. Above 107° the CO quantum yield was unity over the pressure range of 5 to 80 mm. There was a negligible dependence of quantum yield on pressure and a small temperature dependence. This latter is postulated to be due to a small activation energy for the decomposition of the  $C_3F_7CO$  radical.

### Introduction

Recently the photolyses of the compounds  $CF_3COCF_3$ ,  $CF_3NNCF_3$ ,  $C_6H_5COCF_3$ , and  $CF_3COCH_3$  have been investigated. This has led to a comprehensive study of the reactions of  $CF_3$  radicals, especially in the presence of added hydrocarbons. In view of this it seemed of interest to investigate the mechanism of the photolysis of the ketones,  $C_2F_5COC_2F_5$  and  $C_3F_7COC_3F_7$ , and to study the reactions of the  $C_2F_5$  and  $C_3F_7$  radicals thus formed. This paper is concerned with the photolysis of  $C_3F_7COC_3F_7$ .

Specifically, four primary aims in the investigation of the photolysis mechanism of  $C_3F_7COC_3F_7$  were:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Contribution from the Division of Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada. Issued as N.R.C. No. 4659.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> National Research Council Postdoctorate Fellow 1956-57. Present address: University of California, Santa Barbara College, California.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> National Research Council Postdoctorate Fellow 1955 - 57. Present address: Department of Chemistry, Royal Military College, Kingston, Ontario.

a) to determine whether there is more than one primary process. That is, does a reaction of the type,

$$\textit{C}_{3}\textit{F}_{7}\textit{COC}_{3}\textit{F}_{7} \xrightarrow{\textit{hv}} \textit{CF}_{2} = \textit{CF}_{2} + \textit{CF}_{3}\textit{COC}_{3}\textit{F}_{7}$$

occur, analogous to the "type II" photochemical decomposition of li-n-propylketone 4.

b) to determine whether any disproportionation reaction involving he  $C_3F_7$  radical occurs,

$$C_3F_7 + C_3F_7 \longrightarrow C_3F_6 + C_3F_8$$
.

- c) to find out if large variations in quantum yields of products are produced by changes in temperature and pressure as was found for  $CF_2COCF_3^5$ .
- d) to see if the ketone is a convenient source of  $C_3F_7$  radicals for use in the study of reactions of the type

$$C_3F_7 + RH \longrightarrow C_3F_7H + R$$
.

The activation energies and steric factors of these reactions, compared with the corresponding  $CF_3$  and other radical reactions are of theoretical interest.

### Experimental

### Apparatus

The high vacuum apparatus used in this work was essentially the ame as those used in previous photolytic investigations in this laboratory. The cylindrical quartz reaction cell (10 cm. long, 5 cm. diameter) had a volume of 175 cc. and was contained in an aluminum block furnace the temperature of which could be controlled to within °C. Dead space within the reaction chamber was kept to a minimum by mounting the cold finger for condensation of materials on top of the cell and connecting the cell to the system by means of a mercury cut-off immediately below the cell. After over a hundred runs there was no visible etching of the cell windows, (the highest temperature at which the cell was used was 250°C.).

The light source was a B.T.H. high-pressure mercury lamp (type  $\Delta$ E/D, 250 watts) which was operated from a voltage controlled d.c. ource. Only 3130 Å radiation was used, and this was isolated by neans of a 3 mm. Corning 9863 filter, 1 cm. of potassium chromate

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> C. H. Bamford and R. G. W. Norrish, J. chem. Soc. [London] 1935 1504.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> P. B. AYSCOUGH and E. W. R. STEACLE, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 34 (1956) 476.

(0.2 g./l.), 5 cm. of nickel chloride (200 g./l.), and 1 cm. of potassium acid phthalate (5.0 g./l.)<sup>6</sup>. The light was collimated by means of two quartz lenses and a stop, and the entire cell was illuminated by the parallel beam.

Relative light intensities were measured via a Cintel type QVA 39 phototube using a circuit similar to that employed in the Beckmann D.U. ultraviolet spectrophotometer. All transmitted light was focused on the phototube by means of a single quartz lens.

### Materials

The  $C_3F_7COC_3F_7$  was prepared by the action of sodium on  $C_3F_7COOC_2H_5$  in ether solution<sup>8</sup>. After several distillations on a Podbielniak column the material had a boiling point of 74 °C. Following careful

Mass number of ion peak	Probable positive ion	Relative height
28	CO I	69
31	CF	45
44	$CO_2$	5
47	CFO	5
50	$CF_2$	20
62	$C_2F_2$	3
69	$CF_3$	1000
71	$C_2FCO$	4
78	$CF_2CO$	11
81	$C_2F_3$	16
85	$SiF_3$	small
93	$C_3F_3$	13
97	$CF_3CO$	5
100	$C_2\overline{F_4}$	95
109	$C_2F_3CO$	53
112	$C_3F_4$	5
119	$C_2F_5$	139
131	$C_3F_5$	22
150	$C_3F_6$	16
159	$C_3F_5CO$	24
169	$C_3F_7$	1130
181	$C_{4}F_{7}$	very small

Table 1. Mass spectrum of C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>COC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

197

 $C_3F_7CO$ 

149

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> M. Kasha, J. opt. Soc. America 38 (1948) 929.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> M. Weston, private communication.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> M. HAUPTSCHEIN and R. A. BRAUN, J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 4930.

lrying of the ketone over phosphorous pentoxide the mass spectroraphic analyses indicated the presence of some ether and undecomlosed ester. These contaminants were removed by repeated extracions with sulfuric acid. The ketone was finally degassed and subjected o low temperature fractionation to remove traces of carbon dioxide.

The mass spectrum of the purified ketone is complicated. The main on peaks with a listing of the relative heights of the probable positive ons are recorded in Table 1.

### Procedure

Following the reaction the products were vented to the analytical ine which consisted of two LeRoy-Ward stills, a trap, a mercury liffusion pump, a combined Toepler pump and gas buret, and a final Toepler pump for removing samples. Carbon monoxide was pumped from the products at -195°C, and the perfluorohexane and unreacted action were collected together at -70° to -80°C.

The percent of ketone decomposed in any one experiment was less than 5% unless otherwise noted.

### Results and Discussion

### Products of photolysis

Photolysis of the ketone,  $C_3F_7COC_3F_7$ , at temperatures ranging from that of the room to 250 °C produced only carbon monoxide and perfluorohexane as detectable products. No other materials were found by careful fractional distillation between  $-80\,^{\circ}$  and  $-195\,^{\circ}$ C. Any  $C_3$  fluorocarbons formed would have been readily identified in this temperature range. Hence, the disproportionation reaction

$$C_3F_7 + C_3F_7 \longrightarrow C_3F_6 + C_3F_8$$

does not occur under these conditions.

The absence of perfluoropropane also excludes the occurrence of the reaction

$$C_3F_7 + C_3F_7COC_3F_7 \longrightarrow C_3F_8 + C_3F_6COC_3F_7.$$

This reaction was not expected, however, as the work of ATKINSON and TRENWITH  $^{10}$  showed that  $CF_4$  was only produced above  $800\,^{\circ}$ C. when  $CF_3$  radicals were present in a system containing fluorocarbons.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> D. J. Le Roy, Canad. J. Res., Sect. B 28 (1950) 492.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> B. Atkinson and A. B. Trenwith, J. chem. Soc. [London] 1953 2082.

The absence of  $C_2F_4$  is evidence that there is only one primary process with no "type II" mode of decomposition occurring such as

$$C_3F_7COC_3F_7 \xrightarrow{hv} C_2F_4 + CF_3COC_3F_7.$$

Thus the only reactions which occur are

$$C_3F_7COC_3F_7 \xrightarrow{h_7} C_3F_7CO + C_3F_7 \tag{1}$$

$$C_2F_2CO \longrightarrow C_2F_2 + CO$$
, (2)

and if the  $C_3F_7CO$  radicals are unstable at all temperatures we may write

$$C_3F_7COC_3F_7 \xrightarrow{h\nu} 2C_3F_7 + CO$$
. (3)

The only fate of the  $C_3F_7$  radicals is dimerization

$$2C_3F_7 \longrightarrow C_6F_{14}. \tag{4}$$

It was not possible to separate perfluorohexane from the ketone by means of low temperature distillation. The perfluorohexane was identified in the mass spectrum of the products by the characteristic  $C_4F_7^+$ , mass 181, ion<sup>11</sup>.

Prolonged photolysis of the ketone, to approximately total decomposition, resulted in a  $CO/C_6F_{14}$  ratio of 1.03 at 27 °C. and 0.989 at 230 °C. A very small correction, less than 1%, due to undecomposed ketone was made to the amounts of  $C_6F_{14}$  measured. This was done mass spectrometrically. The small contribution of the ketone to the  $C_4F_7^+$  mass 181 peak was estimated from the characteristic  $C_3F_7CO^+$  mass 197 peak.

It was found that by using the two mentioned ions,  $C_4F_7^+$  and  $C_3F_7CO^+$ , accurate mass spectrometric analyses could be obtained for approximately 1:1 mixtures of  $C_6F_{14}$  and the ketone. For mixtures which contained only small amounts of  $C_6F_{14}$ , however, the correction for the contribution of the ketone to the  $C_4F_7^+$  peak height was as large as the contribution from the  $C_6F_{14}$  itself. This means that when only small amounts of  $C_6F_{14}$  are to be determined, e.g. in the system

$$C_3F_7 + RH \longrightarrow C_3F_7H + R$$

versus

$$C_3F_7 + C_3F_7 \longrightarrow C_6F_{14}$$

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> F. L. MOHLER, V. H. DIBELER and R. M. REESE, J. Res. nat. Bur. Standards 49 (1952) 343.

rhere, in order to assume steady state conditions the ketone is taken o small percentage decompositions, some other method of analysis nust be found.

## Quantum yields

All quantum yields were determined by using acctone as an actinoneter and were based on the value of  $\sigma_{CO}=1$  for acctone at 220°C and 40mm, pressure. The mean value of five determinations was used.

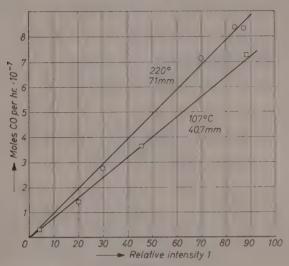


Fig. 1. Effect of light intensity on the rate of CO formation

The variation of CO quantum yield with light intensity was determined at 107 °C. 40.7 mm. ketone pressure, and 220 °C., 71 mm. pressure. These results are presented in Fig. 1 where it is seen that the CO quantum yield varies linearly with the first power of the relative light intensity over a 20-fold intensity variation. This indicates the absence of any chain reaction mechanisms.

Fig. 2 shows the variation of CO quantum yield as a function of pressure for the three temperatures  $27^{\circ}$ ,  $107^{\circ}$ , and  $220^{\circ}$ C. Within experimental error the CO quantum yield was unity for all pressures up to 80 mm. and temperatures above  $107^{\circ}$ C. At  $107^{\circ}$ C. a slight dropping-off of quantum yield was noted with increasing ketone pressures,

and at the lowest temperature,  $27\,^{\circ}$ C., there was a decrease from approximately 0.75 to 0.65 for a corresponding pressure change from 5 to 70 mm.

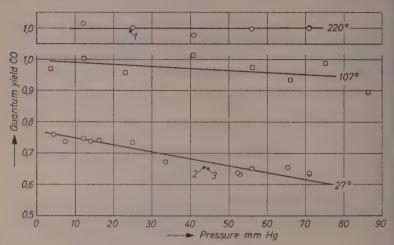
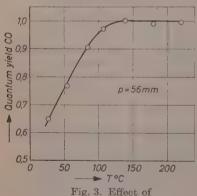


Fig. 2. Effect of pressure on  $\emptyset_{aa}$ 



temperature on  $\emptyset_{CO}$ 

A plot of the variation of *CO* quantum yield versus temperature for a ketone pressure of 56 mm. is shown in Fig. 3. Compared with hexafluoroacetone<sup>5</sup> the temperature dependence is very small.

From these experiments there appears to be no necessity to postulate the existence of an electronically excited intermediate molecule, i.e.,

$$C_3F_7COC_3F_7 \xrightarrow{h\nu} \rightarrow C_3F_7COC_3F_7^*$$

as was required in the case of hexafluoroacetone. The results seem to be

adequately explained by the reaction

$$C_3F_7COC_3F_7$$
 hr  $\rightarrow C_3F_7CO + C_3F_7$ ,

i.e. the life of the excited molecule must be too short for deactivation processes to have any appreciable effect. The small temperature

dependence is perhaps due to a small energy of activation for the decomposition of the  $C_3F_7CO$  radical

$$C_3F_7CO \longrightarrow C_3F_7 + CO$$
.

AYSCOUGH and STEACIE<sup>5</sup> found that in the case of hexafluoroacetone the electronically excited species lost some of its vibrational energy by collision with unreactive molecules. In this work, however, as pointed out above, we have not found it necessary to postulate the existence of an electronically excited species. To verify this three experiments were performed in which  $n\text{-}C_6F_{14}$  was added to the ketone prior to photolysis. Within experimental error no variation in CO quantum yield was noted, indicating again the negligible pressure effect on the decomposition of the ketone. These experimental results are shown as numbered dots on Fig. 2 and the data are recorded in Table 2.

Table 2

Numbered point	Pressure in mm.		I TTO C	
on Fig. 2	Ketone	$n-C_6F_{14}$	T° C.	Øoo
1	24.7	64.2	220	0.989
2	43.8	95.8	27	0.653
3	44.4	66.4	26	0.652

The ketone provides an excellent source of  $C_3F_7$  radicals. Photolysis in the presence of hydrogen or hydrocarbons results in the formation of  $C_3F_7H$  which can readily be isolated and identified via the  $CF_2H^+$  and  $C_3F_6H^+$  peaks in the mass spectrometer. These results will be presented in a later paper.

## Acknowledgements

The authors are indebted to Miss B. Thornton and Mrs. K. O. Kutschke for the mass spectrometric analyses. They also wish to express their thanks to Dr. L. C. Leitch of this laboratory for the preparation of the ketone and to Professor H. Cady of the University of Washington for a sample of pure n- $C_6F_{14}$ .

One of the authors (E.W.R.S.) wishes to express his appreciation of the privilege of working with the late Professor Bonhoeffer in Frankfurt and Leipzig in 1934 and 1935.

National Research Council Ottawa, Canada

# Considerations on the harmonic oscillator model of monatomic solids

By

### E. A. MOELWYN-HUGHES

With 1 figure

(Received 23. 1. 58)

It is curious that the conception of an atom in a solid as a simple harmonic oscillator, which has been so successful in interpreting the heat capacity, should be in other respects so unsatisfactory. There seems to be general agreement about its inadequacy but not concerning the way in which it should be modified. The problem is a difficult one. All that is attempted here is to illustrate some of the principal deficiencies of the harmonic oscillator model, with special reference to solid xenon. Except in one or two instances, the conclusions reached are qualitatively similar to those of other workers. The principal aim has been, in fact, to summarise some aspects of the problem with a minimum of mathematics.

### The partition function

Denoting the average potential energy of an atom by u and its average vibration frequency by r, we may, following Einstein, write its partition function as follows:

$$f = [2\sinh(h\nu/2kT)]^{-3} e^{-u/kT}, \tag{1}$$

where T is the absolute temperature, and h and k are the constants of Planck and Boltzmann respectively. In terms of Mies' equation for the interaction energy of an isolated pair of atoms at a distance. a, apart,  $\varphi = Aa^{-n} - Ba^{-m}, \tag{2}$ 

the average potential energy of an atom in the condensed system, in which it is symmetrically surrounded by c neighbours, is

$$u = \frac{u_0}{m-n} \left[ m \left( \frac{a_0}{a} \right)^n - n \left( \frac{a_0}{a} \right)^m \right], \tag{3}$$

where  $u_0$  is the minimum value of the potential energy per atom, in a system assumed to be static, and  $a_0$  is the corresponding interatomic separation. Due to fluctuations in the potential energy, vibrations are set going at all separations, which are harmonic, having a mean frequency

$$r = \frac{1}{2\pi a_0} \left\{ \frac{2mnu_0}{3\mu_1 m - n_1} \left[ (n-1) \left( \frac{a_0}{a} \right)^{n-2} - (m-1) \left( \frac{a_0}{a} \right)^{m-2} \right] \right\}^{z_2}. \tag{4}$$

The reduced mass,  $\mu$ , of the oscillator is effectively the mass of a single atom. The constants found for xenon, as explained in the Appendix, are:

m = 6; n = 11;  $a_0 = 4.31 \cdot 10^{-8}$  cm.;  $-u_0 = 2.702 \cdot 10^{-13}$  erg atom - 3890 cals./gram-atom.

The value of m is that provided by London's dispersion theory. The remaining values are derived chiefly from the thermal data of Clusius<sup>1</sup>, Clusius and Riccoboni<sup>2</sup>. Clusius and Weigand<sup>3</sup>. By means of the summation constants for a face-centred cubic lattice given by Lennard-Jones and Ingham<sup>4</sup> the constants A and B may be found. Equation 2 then becomes

$$\varphi = \frac{5.07 \cdot 10^{-85}}{a^{11}} - \frac{5.27 \cdot 10^{-88}}{a^6} \,. \tag{5}$$

The equilibrium separation,  $a_e$ , of the isolated pair, when  $d\varphi \ da = 0$ , is thus  $4.46 \cdot 10^{-8}$  cm. and

$$a_e/a_o = 1.035.$$
 (6)

It happens that this is also, as far as can be judged, the ratio of the interatomic distance at the melting temperature to that at the absolute zero, i.e.

$$a_m/a_o = 1.035$$
 (7)

and

$$V_m/V_o = (a_m/a_o)^3 = 1.109.$$
 (8)

## The energy of the crystal at the melting point, $T_m$

Because the heat capacity of most monatomic solids near their melting points is nearly 3 R at constant volume, the impression is

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Clusius, Z. physik. Chem. Abt. B 31 (1936) 459.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> CLUSIUS and RICCOBONI, Z. physik. Chem., Abt. B 38 (1938) 81.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Clusius and Weigand, Z. physik. Chem., Abt. B 42 (1939) 111; 46 (1940) 1.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> LENNARD-JONES and INGHAM, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. 107 (1925) 636.

often conveyed that the crystals under these conditions behave classically. Vibrational motion at the melting point is, in fact, still quantal. The total energy of crystalline xenon at the melting temperature  $(T_m = 163.36^{\circ}K)$ , over that at the absolute zero, is  $E_m - E_o = 978$  cals. This is the calorimetric value of  $H_{m} - H_o$  minus  $P_m V_m$ , which is 0.7 cal. That the total energy input should lie so near to  $3~RT_m$ , which is 962 cals., is to some extent fortuitous. From equation 1, we have

$$E_m = (3/2)N_o h v_m \operatorname{eoth} (h v_m / 2kT_m) + N_o u_m$$

and

$$E_o = (3/2) N_o h v_o + N_o u_o$$
.

Hence, on using equations 3, 4 and 7 to calculate  $u_m$  and  $v_m$ , we have

$$\begin{split} E_{m} - E_{o} &= (3.2) N_{o} h v_{m} \coth \left( h v_{m} \cdot 2k T_{m} \right) - (3/2) h v_{o} + N_{o} \left( u_{m} - u_{o} \right) \\ &= 964.3 - 123.3 + 124.5 = 965.5, \end{split}$$

Thus 13 per cent of the total energy input has been spent in expanding the lattice, and the remaining 87 per cent in increasing the vibrational energy, which is quantised. The modification demanded by quantisation is much more serious for argon, where  $(hr_m/kT_m)$  is about 8/3 times as great as for xenon.

### Isotherms

From the general relation between the pressure and the partition function,  $Pr \ kT = (d \ln f \ d \ln r)_T = (1/3) \ (d \ln f / d \ln a)_T$ , the pressure of a system of quantised harmonic oscillators with a common frequency is given by the equation

$$\frac{Pv}{kT} = \left(\frac{hv}{2kT} \operatorname{coth} \frac{hv}{2\bar{k}T}\right) \left(-\frac{d\ln v}{d\ln a}\right) - \frac{a}{3kT} \frac{du}{da}. \tag{9}$$

On using equations 3 and 4, we have

$$\frac{P_{r_{o}}}{kT} = \left(\frac{hr}{2kT}\coth\frac{hr}{2kT}\right) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{(n+2)(n-1)(a_{o}/a)^{n+3} - (m+2)(m-1)(a_{o}/a)^{m+3}}{(n-1)(a_{o}/a)^{n} - (m-1)(a_{o}/a)^{m}} \dots \\
+ \frac{mnu_{0}}{3(m-n)kT} \left[ \left(\frac{a_{0}}{a}\right)^{n+3} - \left(\frac{a_{0}}{a}\right)^{m+3} \right]. \tag{10}$$

The first term represents the kinetic pressure, and is positive. The second term represent the statical pressure, and is negative. At the absolute zero of temperature, when the average atomic volume is  $v_{00}$  and the average interatomic distance is  $a_{00}$ , we have, approximately.

$$P_0 v_{00} = (1/4) \left( n + m + 1 \right) h v_0 + (m n u_0/3) \left( a_{00} - a_0 \right) / a_{00}. \tag{11}$$

The kinetic pressure at T=0 is thus about 452 atmospheres, and, since  $P_0$  must be zero, the statical pressure must be -452 atmospheres. This requires that  $a_{00}/a_0=1.004$ . The effect of the residual energy (Nullpunktsenergie) is thus to increase the linear lattice dimension by about 0.4 per cent. of what it would otherwise have been.

The partition function (equation 1) can be written in the form

$$\dot{f} = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-3} \cdot e^{-\left(u + \frac{3}{2}h\nu\right)/kT}, \tag{12}$$

from which we obtain more directly, but possibly less satisfactorily, the isotherms

$${}^{P}v_{0}_{kT} = \frac{(hv/kT)}{e^{hv/kT} - 1} \cdot \frac{v_{0}}{v} \left( -\frac{d\ln v}{d\ln a} \right) - \frac{v_{0}}{kT} \left[ \frac{d\left(u + \frac{3}{2}hv\right)}{dv} \right]_{T}. \tag{13}$$

Because we are now dealing with the effective free energy,  $A-E_0$ , rather than the total free energy, both kinetic and static pressures become zero at the absolute zero of temperature, when  $v=v_0$ . The expanded form of equation 13 is

$$\frac{Pv_0}{kT} = \frac{(hv/kT)}{e^{hv/kT} - 1} \cdot \frac{1}{2} \frac{(n+2)(n-1)(a_0/a)^{n+3} - (m+2)(m-1)(a_0/a)^{m+3}}{(n-1)(a_0/a)^n - (m-1)(a_0/a)^m} + \frac{mnu_0}{3(m-n)kT} \left[ \left(\frac{a_0}{a}\right)^{n+3} - \left(\frac{a_0}{a}\right)^{m+3} \right].$$
(14)

In this equation,  $a_o$  is the observed interatomic distance at T=0, and  $-u_o=\lambda_o$ , the observed heat of sublimation at the same temperature. (Had we used this uncorrected value of  $-u_o$  in the equation given in the appendix, we would have found n=11.04 rather than 10.94. The

Table 1. Computed isotherm for crystalline xenon at the melting temperature

$a/a_o$	v·10 <sup>11</sup> (sec <sup>-1</sup> )	$hv/kT_m$	$(Pv_o/kT_m)$ kinetic	$(Pv_o/kT_m)$ statical	$(Pv_o/kT_m)$ total
1.00	8.62	0.2565	7.90 .	0	7.90
1.01	7.89	0.2348	7.97	2.30	5,67
1.02	7.18	0.2135	8.10	- 4.08	4.02
1.03	6.53	0.1942	8.24	- 5.50	2.74
1.04	5.92	0.1760	8.45	- 6.47	1.98
1.05	5.34	0.1589	8.69	- 7.21	1.48
1.06	4.80	0.1429	9.01	-7.74	1.27
1.07	4.29	0.1277	9.47	- 8.07	1.40
1.08	3.81	0.1131	10.28	-8.26	2.02

adopted value is 11.) The isotherm given by equation 14 at the melting temperature, when  $-u_o/kT_m=11.75$ , is shown in Table 1 and Fig. 1, from which we see that the limit of stability is reached when  $a/a_o$  is about 1.06 (i.e.  $v/v_o=1.19$ ) and  $Pv_o/kT_m$  is about 1.2. The experimental values at the melting point are  $a/a_o=1.035$  and  $Pv_o/kT_m=0.00254$ . Thus, as others (Born<sup>5</sup>, Herzfeld and Goeppert-Mayer<sup>6</sup>) have noted, the oscillator theory of monatomic crystals breaks down

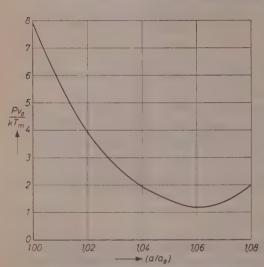


Fig. 1. Theoretical isotherm for crystalline xenon at the melting temperature

because it does not tell us when the crystals will break down.

A more accurate summation over the lattice leads to the following correction to the last term in equation  $14 \ (s_{n+3}/s_n) \ (a_0/a)^{n+3}$ —  $(s_{m+3}/s_m) \ (a_0/a)^{m+3}$ , where the s terms are summation constants of Lennard-Jones and Ingham. The correction is not important, and the simple harmonic oscillator model must be amended in other ways. Some of these have been recently summarised by Dobbs and Jones?

## The quartic correction

If, in computing the fluctuation in the interaction energy of an atom with the system, we carry the expansion to the fifth place, we have, on an average

$$\Psi - \Psi (a) = (1/2)Kx^2 + gx^4, \tag{15}$$

where

$$K = \frac{2}{3} \left( \frac{d^2 u}{da^2} + \frac{2}{a} \frac{du}{da} \right) \tag{16}$$

and

$$g = \frac{2}{5!} \left( \frac{d^4 u}{da^4} + \frac{4}{a} \frac{d^3 u}{da^3} \right). \tag{17}$$

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Born, J. Chem. Physics, 7 (1939) 591.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> HERZFELD and GOEPPERT-MAYER, Physic. Rev. 46 (1934) 995.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> E. R. Dobbs and G. O. Jones, Rep. Progr. Physic. 20 (1957) 561.

The expression for K has been used in deriving equation 4. It is found that

$$g = \frac{2}{5!} \frac{u_0 m n}{(m-n) a_0^4}$$

$$(n-1)(n-2)(n-1) \left(\frac{a_0}{a}\right)^{n-4} - (m-1)(m-2)(m-1) \left(\frac{a_0}{a}\right)^{m-4}$$
 (18)

The classical expression for the partition function now becomes approximately

$$f = \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 \left(1 - \frac{3kTg}{K^2}\right)^3 e^{-n/kT},\tag{19}$$

giving an additional pressure of

$$P' = \frac{kT}{v} \left\{ \frac{d \ln \left[ 1 - \frac{3kTg}{K^2} \right]}{d \ln a} \right\}_T$$
 (20)

Numerical results at the melting temperature show that P' is negative at all values of a. When  $a/a_o$  is 1.035,  $P'v_o/kT$  is -2.05, which brings the total pressure near to zero. The position of the minimum in the isotherm is, however, displaced to a larger value of a. The quartic correction under quantal conditions has been discussed by Henkel<sup>8</sup> who concludes that it is unlikely that any of the elastic coefficients for argon will vanish at  $84^\circ$ , indicating melting as predicted by Born.

## The limiting energy correction

In most theories of solids it has been found necessary to impose a limit to the average displacement energy, and this has usually been done by assuming that the amplitude of the vibrations at the melting point have reached a limiting value, which is an empirical fraction of the intermolecular distance. The same limitation can be imposed more directly on the total energy. If atoms in a monatomic crystal are a system of independent three-dimensional harmonic oscillators, each capable of possessing a total energy of not more than  $\varepsilon_m$ , the partition function, under classical conditions, becomes

$$\dot{f} = \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 \left\{ 1 - \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_m}{kT}\right)^2 - \frac{\varepsilon_m}{kT} - 1\right] e^{-\varepsilon_m kT} \right\} e^{-u_k kT} , \qquad (21)$$

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Henkel, J. chem. Physics 23 (1955) 681.

which accounts for an additional pressure of

$$P' = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_m}{kT}\right)^2 e^{-\varepsilon_m/kT}}{1 - \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_m}{kT}\right)^2 + \frac{\varepsilon_m}{kT} + 1\right] e^{-\varepsilon_m/kT}} \cdot \frac{d \varepsilon_m}{dv} . \tag{22}$$

If  $\varepsilon_m$  is identified with  $(1/2)Kr^2_{max} = (1/2)K(a/2)^2$ , the correction is negligible, because  $\varepsilon_m$  is then very large, being approximately 5.5  $\lambda_o$ , where  $\lambda_o = -\mu_0$ , the heat of sublimation at the absolute zero. Detailed calculations of the changes in energy attending the movement of an atom in a crystal show that penetration of its cell wall is prohibitively difficult unless the atoms forming the wall simultaneously recede from their normal lattice positions. The minimum energy of egress can then be as low as  $(2/3)\lambda_0$ . If melting is to be identified with the simultaneous diffusion of all the atoms, it seems reasonable to assume that  $\varepsilon_m = -\gamma u$ , where  $\gamma$  is a positive fraction. Then

$$P' = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma^{u}}{kT}\right)^{2} e^{\gamma^{u}/kT}}{1 - \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma^{u}}{kT}\right)^{2} - \frac{\gamma^{u}}{kT} + 1\right] e^{\gamma^{u}/kT}} \cdot \gamma \left(-\frac{du}{dv}\right). \tag{23}$$

At the melting temperature, when -u/kT=11.9, we find that P'/(-du/dv) is 0.03 when  $\gamma$  is 1/2, and 0.11 when  $\gamma$  is 1/4. Hence, if the limiting energy  $\varepsilon_m$  is assumed to be  $3kT_m$ ,  $Pv_0/kT_m$  is reduced by 0.7, which is significant. More detailed work is required before the quantal correction and the complete isotherm can be given.

If such a theory should prove to be correct, it should be possible to determine  $\varepsilon_m$  from the known conditions of melting; but the absolute evaluation of  $\varepsilon_m$  still remains.

If, as is thought probable, atomic mobility in a crystal depends on the co-operation of a number of atoms, the limiting energy condition should be applied to groups of atoms rather than to a single atom. Such a concept leads us to an idea advanced from other arguments by Mott and Gurney, who have suggested that a liquid is the limiting form assumed by a polycrystalline solid, as the crystalline units become continuously smaller. In terms of the oscillator theory, we should then have to allow for the difference between the average force between atoms in the units and that between the units themselves.

<sup>9</sup> MOTT and GURNEY, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 364.

### The order-disorder correction

The effects of an order-disorder phenomenon on condensed systems of monatomic molecules have been investigated by Lennard-Jones and Devonshire<sup>10</sup>, according to whom there results an additional pressure given by the equation

$$P' = (1/2) (1-s^2) \left(-\frac{dw}{dv}\right),$$
 (24)

where s is the degree of order, and w is the interchange energy appearing in the theory as developed by Gorsky or Bragg and Williams. By making a reasonable assumption concerning the dependence of w on v, it is found that the order-disorder effect contributes at all interatomic separations, an additional positive pressure to the system. On adding this pressure to the pressure of the completely ordered system, it is possible, with the aid of one or two adjustable parameters, to account for the phenomenon of melting, i.e. to explain the coexistence of two phases at the same temperature and pressure, with the same chemical potential, but with different atomic volumes. While the theory of LENNARD-JONES and DEVONSHIRE is undoubtedly one of the most promising attempts to account for a limit in crystalline stability, it cannot, nor in fact does it profess, to prove that this limit is determined by the order-disorder effect. Their treatment is a classical one, whereas, even in the case of xenon, the crystal under melting conditions is still in the quantal region. Moreover, in order to account for the experimental value of  $a_m/a_o$ , it was found necessary to assume a value of w which, it can be shown, gives the crystal at the melting temperature a degree of order s = 0.9. With this value of s, there should be an additional heat capacity of 1.133 (R/2), which is not in fact found. Rather more difficult to decide is the question of how far LENNARD-Jones and Devonshire's conclusions depend on the model adopted by them for the completely ordered condensed system. That model, devised initially to explain the behaviour of dense gases, is of an atom which, under the influence of its symmetrically disposed neighbours, moves on the surface of a sphere of radius, r. In deriving the partition function, the three components of momentum are allowed to vary from  $-\infty$  to  $+\infty$ , and the volume component is obtained by the following integration:

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Lennard-Jones and Devonshire, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. 170 (1939) 464.

$$f = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/3}}{h^3} \int_{\sigma}^{a/2} e^{-Kr^2/kT} 4\pi r^2 dr, \qquad (25)$$

where K is a function of a and r such that, when  $a = a_0$ , we obtain harmonic vibrations, and when a is very large, K approximates to zero. and we recover the partition function of a gas molecule confined to a single cell. One of the consequences of this theory is that the pressure of the ordered system when  $a = a_m$  is large and negative. The addition of a positive pressure due to the order-disorder effect then brings the total pressure at the melting point to zero. According to the harmonic oscillator theory as developed in this paper, the pressure of the ordered system when  $a = a_m$  is positive, though small if the limiting energy condition is imposed. It is possible that the kinetic pressure of equation 10 overemphasises pure harmonicity, but its limiting form appears to be supported by experiments on the effect of pressure on compressibility (Moelwyn-Hughes<sup>11</sup>). Not until the treatment of LENNARD-JONES and DEVONSHIRE can be extended to quantal conditions, and to values of n differing from 12, can one hope to decide whether melting corresponds to the limiting stability of an ordered crystal or whether it is a manifestation of increasing disorder. It would also be interesting to trace the consequences of intermolecular force theory when applied to the slightly different model of a representative atom free to move within, rather than on the surface, of a sphere.

### **Appendix**

When  $a = a_0$ , equation 4 can be written as follows:

$$mn = -6(\pi v_0 a_0)^2 \mu / u_0$$
.

 $\mu=131.3~6.024 \cdot 10^{23} g$ .  $r_0=(3/4) r_{max}=(3/4)~(k/h)\Theta$ . From CLUSIUS' value of  $\Theta=55$ ', we find  $r_0=8.60 \cdot 10^{11}\,\mathrm{sec.^{-1}}$ . The excess potential energy of one gram-atom of the ideal gas at the absolute zero of temperature over that of the crystalline system, assumed static, at the same temperature, is obtained from the same source as follows:—

$$\int_{0}^{161.36} C_P \; (crystal) \; dT$$
 979.1  $L(fusion)$  548.5

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> MOELWYN-HUGHES, J. Physic. Chem. 55 (1951) 1246.

$\int_{161.36}^{165.13} \!$	40.3
L (vaporisation)	3020
Heat content of vapour at the	
boiling point	4587.9
Subtract $165.13 \cdot (5/2)R$	820.6
$L_0$	3767.3
Add $(3/2)N_0h\nu_0 = (9/8)R\Theta$	122.9
$-U_0 = -N_0 u_0$	3890.2

Clusius himself gives the slightly higher value of 3913.

From the cell constant of the face-centred cubic lattice a was found by Ruhemann and Simon <sup>12</sup> to be 4.41 Å at 88 °K. They emphasised the similarity in the cell constants for xenon and hydrogen iodide. Values for the compound, measured at temperatures down to 20 °K, extrapolate to a value of  $a_0=4.196$  for HI at the absolute zero of temperature. If the intermolecular distances diminish in the same ratio for both substances,  $a_0$  for xenon would be 4.32 Å. An alternative estimate can be made as follows. The ratio of the molar volume of crystalline argon at the triple point to its volume at the absolute zero is  $V_m/V_0=24.63/22.40=1.10$ , according to the work of Dobbs and Jones <sup>7</sup>. The same ratio probably holds for xenon, for which Clusius estimates  $V_m$  to be 37.10 ccs from the density of the liquid and the contraction on solidification. This leads to  $V_0=33.73$  ccs and  $a_0=4.29$  Å. The value of  $a_0=4.31$  Å which is adopted in the text thus lies within +0.02 Å of the two independent estimates.

On substituting these values of  $v_0$ ,  $u_0$  and  $a_0$  in equation 4, we find that

$$mn = 65.67.$$

HENCE, n = 10.95. Had we accepted Clusius' value of  $u_0$ , we would have found n = 10.84. The nearest integral value of n is 11.

Department of Physikal Chemistry, University of Cambridge, England

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> B. RUHEMANN and F. SIMON, Z. physik. Chem. Abt. B 15 (1932) 389.

### Diffusion durch Membranen

Von

H. J. OEL

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 2.1.58)

Für Ionen in einem eindimensionalen System, welches aus zwei Phasen besteht, die durch eine Ionenaustauschermembran getrennt sind, werden die Bewegungsgleichungen aufgestellt und für verschiedene Randbedingungen gelöst. Für den Salztransport durch eine solche Membran ergibt sich unter bestimmten Voraussetzungen eine quadratische Abhängigkeit von den Außenkonzentrationen im Gegensatz zum Transport durch ungeladene Membranen. Für den Isotopenaustausch erhält man eine lineare Beziehung und aus dem Verhältnis der Austauschgeschwindigkeiten für Kationen und Anionen kann die Festladung der Membran bestimmt werden. Als Anwendungsbeispiele dienen Messungen an Erythrocyten und synthetisch hergestellten Ionenaustauschern.

## I. Diffusion eines einfachen Salzes durch eine Ionenaustauschermembran

Es soll die Diffusion eines vollständig dissozierten Salzes in dem in Abb. 1 dargestellten System behandelt werden. Die Konzentration  $\mathcal C$  der Festladung im Ionenaustauscher sei groß verglichen mit den Salzkonzentrationen c in I und II und verglichen mit der Konzentration

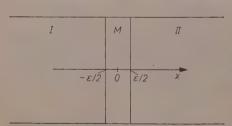


Abb. 1. Zwei Phasen I und II getrennt durch eine Membran M von der Dicke  $\varepsilon$ 

der Koionen (Minoritätsträger) in der Ionenaustauschermembran selbst. Das System soll sich ideal verhalten, d. h. die Diffusionskoeffizienten bzw. die Beweglichkeiten sind von der Konzentration unabhängig und Aktivitätskoeffizienten brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Für die Salzdiffusion in den Phasen I und II gelten die Fickschen Gesetze. Zwischen der Diffusionskonstante D des Salzes und der Geweglichkeit u seiner Ionen besteht dabei die Beziehung

$$D = 2RT \frac{u_+ u_-}{u_+ + u_-}$$

R = Gaskonstante: T = Temperatur).

Zur Vereinfachung wird angenommen, daß bei der Dissoziation ines Salzmoleküls nur ein Kation, und ein Anion gebildet werden. In der Membran darf man mit stationärem Fluß rechnen, wenn ihre Dicke klein ist verglichen mit der Ausdehnung der Phasen I und II in v-Richtung. Die Flußgleichung lautet für die Kationen

$$j_{\pm} = -c_{\pm} u_{\pm} F \frac{dx}{dx} - u_{\pm} RT \frac{dc_{\pm}}{dx}$$

und für die Anionen

$$j_{-} = c_{-}u_{-}F\frac{d\varphi}{dx} - u_{-}RT\frac{dc_{-}}{dx}$$

 $_{,F}={
m Faraday}$ -Konstante;  $arphi={
m elektrisches}$  Potential).

Aus der zweiten Gleichung ergibt sich

$$F\frac{d\varphi}{dx} = \frac{RT}{c_-}\frac{dc_-}{dx} \perp \frac{j_-}{c_-u_-}.$$

und eingesetzt in die erste Gleichung folgt

$$\frac{j_+}{u_+}c_- + RT\,\frac{d\,c_+}{dx}c_- + \frac{j_-}{u_-}c_+ + RT\,\frac{d\,c_-}{dx}c_+ = 0.$$

Für einen Anionenaustauscher mit  $c_- \gg c_+$  und  $\frac{dc_-}{dx} = \frac{dc_-}{dx}$  wegen  $c_+ + C = c_-$  (C sei konstant) wird daraus

$$j_{+} = -u_{+} RT \frac{d c_{+}}{dx},$$

da alle übrigen Glieder vernachlässigt werden können.

Für den Fluß der Minoritätsladung ist also allein das Konzentrationsgefälle maßgebend, wenn sie nur genügend klein im Vergleich zur Majoritätsladung ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W. Jost und H. J. OEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 13 (1957) 18.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Eine allgemeine Behandlung der Flußgleichungen findet sich bei R. SCHLÖGL, Z. physik. Chem. Neue Fogle 1 (1954) 305; vgl. auch H. J. Obl., Z. physik. Chem. Neue Folge 10 (1957) 165; 12 (1957) 264.

282 H. J. OEL

Die letzte Gleichung kann über den Bereich der Membran integriert werden, und da der Salzstrom gleich dem Kationenstrom ist, folgt

$$J = 1/\varepsilon \left\{ u_{+} RTc_{+} \left( -\varepsilon/2 \right) - u_{+} RTc_{+} \left( +\varepsilon/2 \right) \right\}.$$

Die Kationenkonzentrationen  $c_+$  (+  $\varepsilon/2$ ) und  $c_+$  (-  $\varepsilon/2$ ) an den beiden Rändern in der Membran müssen nun in Beziehung gesetzt werden zu den Salzkonzentrationen bei -  $\varepsilon/2$  in der Phase I und der Konzentration bei +  $\varepsilon/2$  in der Phase II.

An der Berührungsstelle der Phase I mit der Membran bei  $-\varepsilon/2$  soll sowohl für die Kationen und als auch für die Anionen Gleichgewicht bestehen.

$$0 = \Delta \mu_{0+} + RT \ln \frac{c_{+1}}{c_{+M}} + F\Delta \varphi$$

$$0 = \Delta \mu_{0-} + RT \ln \frac{c_{-1}}{c_{+M}} - F \Delta \varphi$$

 $\mu_0$  Standardwert des chemischen Potentials,  $\Delta\mu_0$ ,  $\Delta\varphi$  Differenz der Potentiale zwischen zwei Phasen. Die Indizes I, M, II geben die Phase an, auf die sich die Größen beziehen.

Die beiden Gleichungen lassen sich zusammenfassen zu

$$\frac{c_{-1}}{c_{-M}} = \frac{c_{+M}}{c_{+1}} \exp(-\Delta \mu_{01}/RT)$$
.

Dabei ist  $\Delta \mu_{01}$  die Differenz der Standardwerte des chemischen Potentials für das Salz in der Phase I und der Membran M.

Mit 
$$K_{\rm I} \equiv \exp\left(+\Delta \mu_{\rm 0I}/RT\right)$$

folgt

$$c_{-M} \cdot c_{+M} = c_{-1} \cdot c_{+1} \cdot K_{\mathrm{I}}.$$

Für die lonenkonzentration in der Phase I kann die Salzkonzentration eingesetzt werden und mit  $c_{-M} = c_{+M} + C$  ergibt sich  $c_{+M}$  ( $c_{+M} + C$ ) =  $c_{1}^{2} K_{1}$ .

Wegen 
$$C \gg c_{+M}$$
 wird daraus  $c_{+M} = \frac{K_{\rm I}}{C} c_{\rm I}^2$ .

Für die Phasengrenze bei +  $\varepsilon/2$  gilt die gleiche Beziehung. Die Gleichung für J lautet dann

$$J = k_{\rm I} \, c_{\rm I}^{\, 2} \, (-\, \varepsilon/2) - k_{\rm I} \, c_{\rm II}^{\, 2} \, (+\, \varepsilon/2) \quad {
m mit} \quad k \equiv rac{K u_{+} \, R \, T}{\varepsilon \, C} \, .$$

für die Diffusion im Gesamtsystem kann die Dicke der Membran ernachlässigt werden und an Stelle der Bewegungsgleichungen für lie Membran ergibt sich dann für x=0 die Bedingung

$$j = k_{\rm I} c_{\rm I}^2 - k_{\rm II} c_{\rm II}^2$$
.

Vie diese Gleichung zeigt, hängt der Salzfluß durch eine geladene dembran vom Quadrat der Konzentrationen ab. Das ist ein wesenticher Unterschied gegenüber einer ungeladenen Membran, denn dort autet der entsprechende Ausdruck<sup>1</sup>

$$j = k_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{I}} - k_{\mathrm{II}} c_{\mathrm{II}}$$
.

(Es sei darauf hingewiesen, daß die Durchflußkoeffizienten k in den beiden Beziehungen verschiedene Dimensionen haben.)

## II. Lösungen der Diffusionsgleichungen für verschiedene Randbedingungen des Systems

Die Anfangsbedingung soll lauten

$$c_{\mathrm{I}}\left(x,\,0
ight) = C_{\mathrm{I}_{0}} \quad ext{für}\,t = 0 \quad ext{und} \quad x < 0$$

$$c_{\mathrm{II}}(x,0) = C_{\mathrm{II}_0}$$
 für  $t=0$  und  $x>0$ .

Das entspricht einer Stufenverteilung zu Beginn. Für jede der beiden Phasen I und II kann eine der folgenden Randbedingungen vorliegen.

- A. Die Phase ist unendlich ausgedehnt und für die Konzentrationsverteilung innerhalb der Phase ist die Diffusion maßgebend.
- B. Die Phase ist endlich und für die Konzentrationsverteilung anerhalb der Phase ist die Diffusion maßgebend.
- C. Die Phase ist endlich. Die Konzentration innerhalb der Phase st für alle x konstant, sie ändert sich aber mit der Zeit gemäß der durch die Membran fließenden Salzmenge.

(Das kann z. B. durch Rühren erreicht werden. Der gleiche Fall ergibt sich euch als Grenzfall von B., wenn die Hemmung beim Durchtritt durch die Membran groß ist verglichen mit der Diffusionshemmung innerhalb der Phase.)

D. Die Salzkonzentration innerhalb der Phase ist als Funktion von Ort und Zeit konstant.

(Das läßt sich ebenfalls durch die unter C. beschriebene Weise erreichen, wenn die Phase nur genügend groß ist.)

284 H. J. OEL

Zur Behandlung von B. kann man die Lösungen für den Fall A. einmal spiegeln. Das Spiegelungsverfahren ist das gleiche, wie für eine ungeladene Membran<sup>1</sup> und soll daher hier nicht mehr besonders behandelt werden.

Für die folgenden Systeme seien die Diffusionsgleichungen mit Randbedingungen und deren Lösungen zusammengestellt.

### 1. A/A

Gleichungen für geladene Membran:

$$\begin{split} &\frac{\partial c_{\rm I}}{\partial t} = D_{\rm I} \, \frac{\partial^2 c_{\rm I}}{\partial x^2} \text{für } x < 0 \\ &\frac{\partial c_{\rm II}}{\partial t} = D_{\rm II} \, \frac{\partial^2 c_{\rm II}}{\partial x^2} \text{für } x > 0 \\ &D_{\rm I} \, \frac{\partial c_{\rm II}}{\partial x} = D_{\rm II} \, \frac{\partial c_{\rm II}}{\partial x} = k_{\rm II} \, c_{\rm II}^2 - k_{\rm I} \, c_{\rm I}^2 \quad \text{für } x = 0. \end{split}$$

Zur Vereinfachung soll angenommen werden, daß es sich bei den Phasen I und II um das gleiche Lösungsmittel handelt. Dann ist  $D_{\rm I}=D_{\rm II}=D,\ k_{\rm I}=k_{\rm II}=k,$  und das Gleichungssystem wird gelöst durch

$$egin{split} c_{ exttt{I}} &= E_{ exttt{I}} + F_{ exttt{I}} \operatorname{erf} rac{x}{2\sqrt{Dt}} + G_{ exttt{I}} \exp \left( H_{ exttt{I}} x + H_{ exttt{I}}^2 D t 
ight) \left( 1 - \operatorname{erf} \left\{ rac{x}{2\sqrt{Dt}} + H_{ exttt{I}} \sqrt{Dt} 
ight\} 
ight), \end{split}$$

mit

$$E_{\rm I} = \frac{c_{\rm I_0} + c_{\rm II_0}}{2}, \; F_{\rm I} = G_{\rm I} = \frac{c_{\rm I_0} - c_{\rm II_0}}{2}, \; H_{\rm I} = \pm \frac{2\,k}{D} \left(c_{\rm I_0} + C_{\rm II_0}\right)$$

Für die Phase II hat die Lösung die gleiche Form.

Man erhält die Lösungen aus dem gleichen Ansatz wie bei der ungeladenen Membran<sup>1</sup>. Dort gilt für die Konstanten

$$E_{
m I} = rac{C{
m I}_0 \, - \, C{
m I}{
m I}_0}{2} \, , \quad F_{
m I} = G_{
m I} = rac{C{
m I}_0 - C{
m I}{
m I}_0}{2} \, , \quad H_{
m I} = \pm rac{2 \, k}{D} .$$

2. C/C

Für die geladene Membran lauten die Gleichungen

$$k_{\rm I} c_{\rm I}^2 - k_{\rm II} c_{\rm II}^2 = -V_{\rm I} \frac{d c_{\rm I}}{d t} = V_{\rm II} \frac{d c_{\rm II}}{d t}$$

(V = Phasenvolumen).

Sie werden gelöst durch

$$c_{\scriptscriptstyle T} = A_{\scriptscriptstyle T} \operatorname{Tg} (Bt + E) + F_{\scriptscriptstyle T}$$

nit

$$\begin{split} F_{1} &= \frac{k_{\text{II}} \, V_{\text{I}}^{2} C_{\text{I}_{0}} + k_{\text{II}} \, V_{\text{II}} C_{\text{II}_{0}}}{k_{\text{II}} \, V_{\text{I}}^{2} - k_{\text{I}} \, V_{\text{II}}^{2}}, \quad A_{1} &= \frac{V_{\text{II}} \, V_{\overline{k_{\text{II}}}}}{V_{\text{I}} \, V_{\overline{k_{\text{II}}}}} F_{1}\,, \\ E &= \operatorname{Ar} \, \operatorname{Tg} \left( \frac{C_{\text{I}_{0}}}{A_{\text{I}}} - \frac{V_{\text{I}} \, V_{\overline{k_{\text{II}}}}}{V_{\text{II} \, 1} \, k_{\overline{1}}} \right), \quad B &= \frac{k_{\text{I}} \, A_{\text{I}}}{V_{\text{I}}} - \frac{k_{\text{II}} \, A_{\text{I}} \, V_{\text{I}}}{V_{\text{II}}^{2}} \,. \end{split}$$

Intsprechend für  $c_{11}$ .

Die Gleichungen für die ungeladene Membran sind

$$k_{\mathrm{I}}\,c_{\mathrm{I}}-k_{\mathrm{II}}\,c_{\mathrm{II}}=-\,V_{\mathrm{I}}\frac{d\,c_{\mathrm{I}}}{d\,t}=V_{\mathrm{II}}\,\frac{d\,c_{\mathrm{II}}}{d\,t}$$

and die Lösung

$$c_{\mathrm{I}} = A_{\mathrm{I}} \exp B_{\mathrm{I}} t + E_{\mathrm{I}}$$

nit

$$A_{\rm I} = \frac{k_{\rm I}\,C_{\rm IO} - k_{\rm II}\,C_{\rm IIO}}{k_{\rm I} + k_{\rm II}\,V_{\rm I}/V_{\rm II}},\,B_{\rm I} = -\,k_{\rm I}/V_{\rm I} - k_{\rm II}/V_{\rm II},\,E_{\rm I} = \frac{k_{\rm II}\,C_{\rm IIO} + k_{\rm II}\,C_{\rm IO}\,V_{\rm I}/V_{\rm II}}{k_{\rm I} + k_{\rm II}\,V_{\rm I}/V_{\rm II}}.$$

3. D/D

Der Fall, daß die Konzentration in beiden Phasen konstant bleibt, ist trivial. Für den Strom gilt dann für eine ungeladene Membran

$$J = k_{\mathrm{T}} C_{\mathrm{Io}} - k_{\mathrm{H}} C_{\mathrm{Ho}}$$

und für eine geladene

$$J = k_{\rm I} C_{{
m I}_0}^2 - k_{{
m I}{
m I}} C_{{
m I}{
m I}_0}^2.$$

4. C/D

Es sei noch ein System betrachtet, bei dem die Konzentration nur auf der einen Seite konstant bleibt, während sie sich auf der anderen Seite zeitlich ändert. Die Gleichungen lauten

$$k_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{I}} - k_{\mathrm{II}} c_{\mathrm{II}} = -V_{\mathrm{I}} \frac{d c_{\mathrm{I}}}{d t}, \quad c_{\mathrm{II}} = C_{\mathrm{II}_0}$$

bzw.

und die Lösungen

$$c_{\mathrm{I}} = \left[C_{\mathrm{I}_{0}} - \frac{k_{\mathrm{II}}}{k_{\mathrm{I}}}\,C_{\mathrm{II}_{0}}\right] \exp\frac{k_{\mathrm{I}}}{V_{\mathrm{I}}}\,t + \frac{k_{\mathrm{II}}}{k_{\mathrm{I}}}\,C_{\mathrm{II}_{0}}$$

286 H. J. OEL

bzw.

$$c_{\rm I} = \sqrt{\frac{k_{\rm II}}{k_{\rm I}}} \; C_{\rm II_0} \cdot \frac{1 \pm \exp\left(-\frac{2 \; \sqrt{k_{\rm I} \, k_{\rm II}} \; C_{\rm II_0} \, t}{V_{\rm I}} + A\right)}{1 \pm \exp\left(-\frac{2 \; \sqrt{k_{\rm I} \, k_{\rm II}} \; C_{\rm II_0} \, t}{V_{\rm I}} + A\right)}$$

mit

$$A = \ln \pm rac{\sqrt{k_{
m II}}\,C_{
m II_0} - \sqrt{k_{
m I}}\,C_{
m I_0}}{\sqrt{k_{
m II}}\,C_{
m II_0} + \sqrt{k_{
m I}}\,C_{
m I_0}}.$$

#### III. Ionenaustausch durch Membranen

Zur Untersuchung von Membranen wird häufig der Austausch von zwei Ionen gleichen Vorzeichens zwischen den durch die Membran getrennten Phasen I und II beobachtet. Im einfachsten Fall enthält das Gesamtsystem dann drei verschiedene Ionensorten, z. B. zwei Kationen und ein Anion. Die eine Kationensorte befinde sich anfänglich in der Phase I und die andere in der Phase II. Die Kationen tauschen sich solange aus, bis ein Endzustand erreicht ist. Die Anionenverteilung soll sich dabei nicht wesentlich ändern. Bei einer solchen Versuchsanordnung lassen sich osmotische Druckeffekte und Wasserfluß durch die Membran verhindern, und man kann bei biologischen Membranen isotonische Lösungen benutzen. Die Bedingungen werden besonders günstig, wenn man mit zwei verschiedenen Isotopen des gleichen Elements als den beiden Kationen arbeitet. Alle Überlegungen gelten natürlich für den Anionenaustausch in gleicher Weise.

Beim Isotopenaustausch soll sich das System im chemischen Gleichgewicht befinden. Infolgedessen verschwindet der elektrische Potentialgradient dq/dx im Innern der einzelnen homogenen Phasen und natürlich auch in der Membran.

Für den Isotopenaustausch ist also allein das Konzentrationsgefälle der Isotopen maβgebend.

Dieser Satz gilt streng nur für den Austausch von Isotopen, er gilt näherungsweise auch für den Austausch von verschiedenen Kationen untereinander, wenn ihre Beweglichkeiten nicht zu sehr verschieden sind.

Das eine Kation wird mit (+), das andere mit [+] bezeichnet. Dann folgt

$$j_{(+)} = -\,u_{(+)}\,RT\,\frac{d\,c_{\,(+)}}{d\,x}\,\mathrm{und}\,\,J_{(+)} = \frac{U_{(+)}\,RT}{E}[c_{(+)}(-\,\varepsilon/2) - c_{(+)}(+\,\varepsilon/2)\,.$$

Die Beziehung zwischen der Konzentration am äußeren Rand der Membran und der angrenzenden Phase I oder II ergibt sich auf die gleiche Weise wie oben. Die Gleichungen für Kationen und Anionen

$$\begin{split} \varDelta \mu_{\mathbf{0}(+)} + RT \ln \frac{c_{(+)1}}{c_{(+)M}} + F \varDelta \varphi &= 0 \\ \varDelta \mu_{\mathbf{0}-} + RT \ln \frac{c_{-1}}{c_{-M}} - F \varDelta \varphi &= 0 \end{split}$$

verden zusammengefaßt zu

$$c_{(+)M} \cdot c_{-M} = c_{(+)I} c_{-I} K_I$$
.

Für die folgenden Fälle ergeben sich aus der letzten Gleichung die angegebenen Beziehungen.

1. Ungeladene Membran 
$$c_{(+)M}+c_{[+]M}=c_{-M}$$
 
$$c_{(+)M}=c_{(+)\mathrm{I}}/\overline{K_{\tau}}.$$

2. Kationenaustauscher 
$$c_{+M}\gg c_{-M}$$
  $C$  Festladung der Membran  $c_{(+)M}=c_{(+)1}$   $\frac{C}{c_1}$ .

3. Anionenaustauscher 
$$c_{+M} \ll c_{-M}$$
 
$$c_{(+)M} = c_{(+)I} \frac{c_I K_I}{C}$$

Für die Diffusion im Gesamtsystem ergibt sich also in allen drei Fällen für die Stelle x=0 eine Beziehung der Form

$$j = k_{\rm I} \, c_{(+){\rm I}} - k_{\rm II} \, c_{(+){\rm II}} \, .$$

Beim Austausch chemisch verschiedener Ionen gilt sie nur, wenn auch die Verteilungskoeffizienten K zwischen Membran und Randphase für beide Ionen gleich sind.

# IV. Vergleich mit dem Experiment

Diffusionsmessungen zur Untersuchung von Membranen sind insbesondere auch dann von Bedeutung, wenn das Volumen auf der einen Seite der Membran nicht zugänglich ist, so daß Elektroden zur Messung von Membranpotentialen nicht angebracht werden können. Die roten Blutkörperchen stellen ein wichtiges und viel untersuchtes System dieser Art dar. Für den Ionenaustausch zwischen der Umgebung der Erythrocyten (Phase I) und dem Erythrocyteninneren (Phase II) sollte die folgende Beziehung gelten

$$k_{\rm I} c^*_{\rm I} - k_{\rm II} c^*_{\rm II} = - V_{\rm I} \frac{d c^*_{\rm I}}{d t}.$$

288 H. J. OEL

Die Konzentration der austauschenden Ionen ist dabei mit  $c^*$  bezeichnet. Wenn dann die Konzentration  $c^* \sim$  eingeführt wird, das ist die Ionenkonzentration im Gleichgewicht nach Beendigung des Austausches, so läßt sich die Beziehung leicht so umformen, daß sie nur noch die meßbaren Konzentrationen im Außenraum enthält. Es gilt nämlich

$$V_{\mathrm{I}} \, c^*_{\mathrm{I}} + V_{\mathrm{II}} \, c^*_{\mathrm{II}} = V_{\mathrm{I}} \, c^*_{\mathrm{I}\infty} + V_{\mathrm{II}} \, c^*_{\mathrm{II}\infty}$$

und daraus folgt

$$c*_{\mathrm{II}} = \mathit{V}_{\mathrm{I}}/\mathit{V}_{\mathrm{II}} \cdot c*_{\mathrm{I}\infty} + \mathit{c}_{\mathrm{II}\infty} - \mathit{V}_{\mathrm{I}}/\mathit{V}_{\mathrm{II}} \, \mathit{c}_{\mathrm{I}}.$$

Außerdem ist

$$c_{ ext{I}\infty} k_{ ext{I}} = c_{ ext{II}\infty} k_{ ext{II}}.$$

Damit kann  $c_{11}$  ersetzt werden und die Beziehung lautet dann

$$(c^*_{
m I}-c^*_{
m I\infty})(k_{
m I}+k_{
m II}\,V_{
m I}/V_{
m II})=-\,V_{
m I}rac{d\,c^*_{
m I}}{d\,t}$$
 ,

d. h. die Konzentrationsänderung im Außenraum ist proportional dem Abstand von der Gleichgewichtskonzentration. Dieser lineare Zusammenhang wurde bei den Erythrocyten des Schweins auch gefunden. Die Experimente bei Rinder- und Pferdeblut ergeben aber eine quadratische Beziehung, allerdings wurde dabei nicht die Austauschgeschwindigkeit von Isotopen, sondern von  $Cl^-$  und  $SO_4^{--}$  gemessen<sup>3</sup>.

Für den Anionenaustausch durch eine Membran mit positiver Festladung gilt, wenn es sich bei den beiden Phasen I und II um das gleiche Lösungsmittel handelt,  $K_{\rm I}=K_{\rm II}=K,\,c_{\rm I}=c_{\rm II}=c$  und der Ausdruck für die Durchflußkoeffizienten eingesetzt wird

$$j_{(-)} = \frac{u_{(-)} R T C}{\varepsilon c} \left[ c_{(-)\mathbf{I}} - c_{(-)\mathbf{II}} \right]$$

und für den Kationenaustausch durch die gleiche Membran

$$j_{(+)} = \frac{u_{(+)} R T c K}{\epsilon C} [c_{(+)I} - c_{(+)II}].$$

Im zweiten Fall ist der Fluß der reziproken Festladung und im ersten der Festladung selbst proportional. Infolgedessen ergibt sich aus dem Quotient der beiden Gleichungen eine Beziehung für die Festladung.

$$\frac{j_{(-)}}{j_{(+)}} = \frac{u_{(-)} C^2}{u_{(+)} c^2 K} \cdot \frac{c_{(-)I} - c_{(-)II}}{c_{(+)I} - c_{(+)II}} \,.$$

An Stelle von  $c_{()11}$  kann nach Umformung wie oben  $c_{()1\infty}$  in die Gleichung eingeführt werden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> E. Dunker, H. Passow, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 256 (1953) 446.

Wenn man den Unterschied der Beweglichkeiten vernachlässigt, K=1 setzt und den Austauschfluß beide Male für den gleichen Konzentraionsunterschied angibt, so folgt für die Festladung der Membran

$$C = c\sqrt{j_{(-)}/j_{(+)}}.$$

Diese Beziehung gibt aber sicher nur die Größenordnung richtig rieder, denn außer den angeführten Vernachlässigungen spielt für den Austausch der Majoritätsträger der Einfluß von Aktivitätskoeffizienten eine große Rolle. Für menschliche Erythrocyten werden Werte angegeben, nach denen die Permeabilität - das ist der Fluß dividiert durch den Konzentrationsunterschied - für Anionen bis zu 100 000 fach größer ist als für Kationen 4. Die Erythrocythenmembran besitzt demnach eine große positive Festladung. Bei synthetischen Membranen lassen sich fast ebenso große Unterschiede für Kationen- und Anionenpermeabilität erreichen<sup>5, 6</sup>. Diese "Modellmembranen" eignen sich besser zur Prüfung der Beziehung für die Festladung. Bei biologischen Membranen liegt nämlich häufig noch ein aktiver Transport vor<sup>7</sup>, den man zwar formal durch eine Verschiedenheit der Koeffizienten  $K_{\tau}$  und Ku berücksichtigen kann. Dadurch wird aber nichts über den Mechanismus des aktiven Transports ausgesagt und der Quotient aus Anionen und Kationenpermeabilität läßt sich nicht mehr so einfach bilden.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> H. T. CLARKE, Ion Transport across Membranes. Academic Press, New York 1954, Artikel von A. K. Parpat und J. F. Hoffmann "Ion Permeability of the Red Cell" S. 69.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> R. Neihof, J. physic. Chem 58 (1954) 916 und die Arbeiten in der gleichen Zeitschrift 61 (1957) 141—178.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> R. L. Post und P. C. Jolly, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 25 (1957) 118.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> M. Shanes, Elektrolytes in Biological Systems. Washington D. C. 1955 Artikel von D. C. Tosteson S. 123.

### On Biassed Coins and Related Problems

By

#### MICHAEL POLANYI

(Received 16.1.58)

1. The calculus of probability was first developed by Pascal and Fermat in order to evaluate the odds in a game of dice, and this application of the calculus has remained up to this day a standard illustration for its fundamental conceptions. The theory of probability defines for this purpose the following ideal case as a throw of an unbiassed die. (a) A perfectly homogeneous cubic body with different markings on each of its six sides is an unbiassed die. (b) The die is properly thrown by shaking it in a cup and then spilling it out on a table. The meaning of (a) is clear. In (b), however, the process described as 'shaking' is left deliberately indeterminate, for shaking must be random and a precisely specified process cannot be random.

I shall now show that this conception does not sufficiently define the throw of a die. It will appear that it is adequate only for an ideally unbiassed die but leaves the probabilities attached to the throw of biassed dice indeterminate between wide margins.

2. We can choose without serious loss of generality for our model of a biassed die a perfectly cubical body, homogeneous, except for a load near its centre. The presence of this load shall affect the potential energy of the die in its six alternative positions as follows. When the die shows the one on top its potential energy shall exceed by  $\Delta H$  the potential energy of the die with the six on top. Since we shall only investigate the relative probabilities of these two positions of the die, we may leave open the values of the potential energy for all other positions. Since this may cause some trouble, I shall substitute for the biassed die a biassed coin in the form of a perfectly symmetrical flat cylinder like a coin, with a difference  $\Delta H$  in potential energy favouring one side against the other, say 'heads' against 'tails'. What

has been said about the 'shaking' and 'throwing' of a die will apply now to the 'flipping' of a coin. Results obtained for biassed coins will be seen to cover also biassed dice and vice versa.

3. My next step will be to replace the usual processes of shaking, throwing and flipping by the action of Brownian motion. Consider a set of dice or coins spread out on a table, subject to the impact of the heat motion from the surrounding air. For the sake of plausibility we may imagine the dice or coins to be of microscopic size; but even if they are larger, their Brownian motion will make them tumble over sooner or later. The molecular impacts that cause this tumbling are completely random, and thus fulfil our definition of 'shaking' or 'flipping'. Such a system represents therefore a valid model of the throwing of dice or the flipping of coins and should permit us to analyse more closely the principle involved in these random processes.

For this purpose we transpose our problem into the terms of statistical mechanics. Consider the energy changes that accompany the process of turning over a coin from one side to the other, e. g. from showing 'heads' to showing 'tails'. The potential energy will rise, reaching its maximum when the coin stands vertically on its edge, and will then continue to fall until a final state is reached. Thus the initial and final states are separated by an energy hump. If the coin is unbiassed the initial and final energy is the same. If it is biassed in favour of tails, the final energy will be lower by  $\Delta H$ . Call the height of the energy hump separating the initial and final states (measured from the initial state)  $\Delta E$ , then the probability for a coin to be knocked over by the Brownian motion from 'head'-to 'tail'-position within the unit of time will be  $k_h e^{-\Delta E/kT}$ , while the rate of the reverse event will be  $k_t \cdot e^{-(\Delta E + \Delta H)/kT}$  where  $k_h$  and  $k_t$  are magnitudes which depend on the geometrical configuration of the coins and rise slowly with the temperature.

If the coins are perfectly symmetrical in shape as assumed here, we have  $k_h = k_t$  and the ratio of rates of the two opposite events is  $e^{-\Delta H/kT}$ . Otherwise this ratio is equal to  $k_h/k_t \cdot e^{-\Delta H/kT}$ .

Owing to the randomness of heat motion the distribution of the coins will tend to an equilibrium. Let us assume that  $k_h = k_t$  and call the probability of 'heads' at equilibrium pH and that of 'tails'  $p_t$ , then the ratio  $K_{h,p}$  of the probable frequency of the heads and tails at equilibrium, will be  $K_{h,p} = e^{-AH/kT}$ , which for unbiassed coins becomes  $K_{h,p} = 1$ . This result applies to a set of dice if we replace  $K_{hp}$  by

 $K_{l,6}$  which signifies the ratio of probable frequencies of dice showing one to those showing six and  $\Delta H$  denotes now the bias in favour of showing a six.

4. Suppose the number of coins or dice is sufficiently large so that at equilibrium deviations from the probable equilibrium distribution are negligible. Call then  $n_h$  and  $n_t$  the number of coins showing heads and tails at equilibrium respectively, and write  $n_h + n_l = N$ .

We have now for unbiassed coins at all temperatures  $n_h = n_t = N/_2$ , as we would have for a set of unbiassed coins flipped in the usual manner. But for biassed coins we have

$$n_h/n_t = e^{-\Delta H/kT}$$
 or  $n_h = \frac{N}{e^{\Delta E/KT} + 1}$ 

which for low temperatures  $(T \ll kT)$ , becomes  $n_h = N.e^{-AH/kT}$ , with  $n_t = N (1 - e^{-AH/kT})$ ; for T = 0 these functions yield  $n_h = 0$   $n_t = N$ , while for high temperatures  $n_h$  and  $n_t$  approach each other asymptotically and become  $n_h = n_t = N/2$ . We see that any bias, however small, will cause all coins to settle down at low temperatures in the position favoured by the bias, while at sufficiently high temperatures any bias, however large, will be wiped out, so that the distribution will correspond to that of unbiassed coins. Similar conclusions would apply obviously to biassed dice.

5. Before entering on a discussion of this situation we may observe some further aspects of it. We note that the energy content H of a set of biassed coins at equilibrium decreases with the temperature. Choosing the energy level of 'tails' as zero, we have at T=0 H=0. With rising temperatures the energy content H increases and finally approaches asymptotically the value  $H=\frac{N\cdot\Delta H}{2}$ . With this increase in energy we may associate a heat capacity  $C_1$ 

$$\begin{split} C_1 &= \frac{d \, n_{\text{\tiny A}}}{d \, T} \cdot \varDelta H \; . \\ C_1 &= \frac{d}{d \, t} \binom{1}{e^{\varDelta \, H / h t} + 1} N \cdot \varDelta H \end{split}$$

and from this we may define correspondingly an entropy term

$$S_1 = \int \frac{c_1 dT}{T}$$
 .

The total entropy of the system will include in addition to  $S_1$  the entropy accompanying the increase with rising temperature of the

kinetic energy of the coins and any entropy due to the process described above as equilibriation. A consideration of the latter term will raise curious problems.

6. A set of coins subject to Brownian flipping presents now the following picture. In general there will be some bias  $\Delta H$  present<sup>1</sup>. There will also be some geometrical unsymmetry resulting in  $k_h = k_t$ , but I shall continue to disregard here the latter effects. The general case to be considered will be then that of coins that are geometrically unbiassed  $(k_h = k_t)$  but 'energetically' biassed  $(\Delta H > 0)$ .

Suppose we start with all coins of our set showing 'tails' (opposite to their bias). Brownian flipping will tend to establish an equilibrium which depends on the temperature, its two limiting cases being  $n_h = N$  for T = 0 and  $n_h = n_t$  for high temperatures. Since thermal impacts are random at all temperatures this shows that for biassed coins the probable outcomes of a toss are not determined by the condition that tossing takes place by random impacts.

To understand this better we must consider the dual effect of thermal impacts in the Brownian flipping of coins. Flipping occurs when thermal motion overcomes the energy barrier  $\Delta E$  in the direction of heads or of  $\Delta E + \Delta H$  in the direction of tails; I call this, by analogy to chemical kinetics, a process of activation. Activation releases two effects, namely (a) the ordering force of the bias and (b) the disordering effect of thermal equilibriation. The latter may be called the 'entropy effect' of thermal impacts. The indeterminacy described in the foregoing paragraph arises then from the fact that thermal activation releases both the ordering bias effect and the disordering entropy effect. At low temperatures the entropy effect vanishes and Brownian impacts produce a completely ordered state; at high temperatures the entropy effect wipes out on the contrary the effect of any bias and produces a purely random distribution of the coins in the set. At intermediate temperatures equilibriation represents a variable balance between the ordering effect of the bias and the 'entropy effect' of thermal motion.

7. This is as far as we can analyse with exactitude the outcome of random impacts on systems presenting approximately symmetrical alternatives. We shall only consider in speculative outline the bearing of these conclusions on the ordinary flipping of coins, throwing of dice,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> By throwing 12 dice in the usual manner 26000 times Weldon could establish a significant bias in favour of throwing fives or sixes, due probably to the asymmetry caused by the different markings on the different faces of the dice.

and other similar procedures of chance. Having shown that the randomness of Brownian flippings is not a sufficient condition for determining the probabilities of their outcome, we have established the possibility that the same may hold for the probability distribution arising from any other system of random impacts: it might always depend on some quality of the random impacts which corresponds to the temperature of the thermal effect in the case of the Brownian flippings. Identifying this quality with the average intensity of the random impacts, we may conclude that if this intensity can vary, the probability distribution will vary with it. The violence of random impacts would lessen the effect of energy bias on the probability distribution, while less intensive random impacts would, on the contrary, tend to maximise the ordering effect of any energy bias. Indeed, the effect of random impacts of suitably reduced intensity might be merely to release the biassing ordering forces and result, in effect, in producing order from initial disorder. Lest this conclusion appear fanciful, we may recall how a gentle shaking will make the balls of a puzzle game settle down in the hollows prepared to receive them, while violent shaking will destroy any such ordered condition and permanently sustain complete disorder in its place.

- 8. I shall only mention in passing another line of generalisation which I have developed elsewhere, for this has originally stimulated the above enquiry into the effects of random impacts. It bears on the effect of mutation. Mutations are thought to occur under the random impact of thermal motions or of the absorption of photons. We have seen that, in general, random impacts do not produce random results. For random impacts will invariably release some ordering forces which will counteract to some extent the disordering effect of the impacts. Indeed, the effect of random impacts may consist solely in releasing the latent ordering forces of a system. Geneticists must always bear in mind, therefore, that the randomness of genetic causation does not imply the randomness of genetic effects.
- 9. Finally, we must ask: is the transition of a set of coins or dice from an arbitrarily ordered initial state to a final 'equilibriated' state—whether occurring under the impact of thermal motion or of mechanical shaking—accompanied by a change of free energy.

The relation between coins showing heads (as favoured by bias) to the coins showing tails is that of particles bound by the energy  $\Delta H$ , to the same kind of particles free from such binding. On the molecular

level such a situation would arise when a substance is adsorbed by two kinds of forces to the same surface, the difference in the binding energies being  $\Delta H$ . In order to allow for the possibility that a coin may show heads or tails irrespective of its position we have to assume that the two bindings are available all over the surface and that accordingly the particles attached to the surface by different bindings are miscible on the surface in all proportions. We have then a physico-chemical equilibrium in respect of which the free energy of equilibriation is unambiguously defined by thermodynamics.

However, this physico-chemical model disregards the markings on the coins. It represents the distribution of coins between two positions of different energy and not between two positions with different distinguishing marks. Consequently, difficulties arise if we either reduce the energy  $\Delta H$  gradually to an imperceptible value or instead increase the temperature indefinitely—both of which changes will cause the difference in binding energies to become practically inoperative. It seems impossible then to conduct the mixing of the particles attached by different bonds in a reversible manner and thus the conception of a free energy accompanying this equilibriation loses its foundation.

This raises difficulties. The free energy of equilibriation (i.e. transition from order to disorder) would be dropping from a finite value to zero, in consequence of  $\Delta H/kT$  becoming imperceptible, which would make the existence of a physical magnitude (the free energy) dependent on our capacity to observe a particular variable of the system.

Even more serious seems to me that, conversely, the equilibriation of unbiassed dice or coins which is a manifestly unidirectional and irreversible process should be unaccompanied by any change in entropy.

Yet if we admitted the existence of an entropy of equilibriation for sets of unbiassed dice or coins, it would not be possible to prevent entropy to go on increasing indefinitely according to the same principle. For an equilibriated set of dice or coins may be regarded as ordered in the sense of forming a particular arrangement, which as such would be irreversibly destroyed in its turn by renewed exposure to Brownian motion, or simply by continued shaking.

These questions have been raised before in various forms. The generalisation of thermodynamics to include the equilibriation of sets of dice seems to open a somewhat wider framework for them. This will form the subject of a further paper.

#### Summary

The repeated flipping of an unbiassed coin would result in a sequence which corresponds to the a priori probability of  $^{1}/_{2}$  for each side of the coin; if the coin is biassed there will be a deviation from this in the direction of the bias. Take now a model in which the flipping is done by the Brownian motion of the coins. The probability distribution for biassed dice will then be seen to depend on the temperature. At T=0 the bias will predominate to 100%, while at high temperatures the bias will vanish. It follows more generally, that the probability distribution of a biassed system (coin, die, etc.) is indeterminate; it depends on the intensity of the random impacts to which the system is subjected.

Department of Economic and Social Studies, The University of Manchester

# Eine Inversionsphase der phototropischen Reaktion (Experimente an dem Pilz Phycomyces blakesleeanus)

Von

W. REICHARDT und D. VARJÚ\*
Mit 13 Abbildungen im Text
(Eingegangen am 8, 1, 58)

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Kinetik der phototropischen Reaktion von Phycomyces bei stationärem bzw. instationärem Reizlicht. Die Reaktion äußert sich in einem Neigungswinkel des Sporangienträgers gegen die ursprüngliche Wachstumsrichtung. Bei konstantem Reizlicht (stationäres Programm) ist die Neigungsgeschwindigkeit konstant und im Intensitätsbereich 10<sup>-1</sup> - 4 ⋅ 10<sup>2</sup> erg/cm<sup>2</sup>sec unabhängig von der Lichtintensität. Jenseits dieser Grenzen nimmt die Neigungsgeschwindigkeit ab und verschwindet bei 3 · 10<sup>-6</sup> erg/cm<sup>2</sup>sec an der unteren und bei 2,2 · 10<sup>3</sup> erg/cm<sup>2</sup>sec an der oberen Intensitätsgrenze. Die Reaktion des Sporangienträgers auf eine sprunghafte Erhöhung des Reizlichtes (instationäres Programm) äußert sich in einem Umschlagen des positiven in einen negativen Phototropismus. Die Phase des negativen Phototropismus ist zeitlich begrenzt und hängt von den Lichtintensitäten I1, I2 ab, die den Intensitätssprung bilden. Der Bruttoeffekt der Reaktion auf einen Intensitätssprung äußert sich in einer zeitlichen Verschiebung .It der phototropischen Reaktionskurve.  $\overline{\Delta t}$  ist eine logarithmische Funktion des Intensitätsverhältnisses  $I_2/I_1$ . Die Phase des negativen Phototropismus wird auf der Basis des funktionellen Mechanismus der Lichtwachstumsreaktion theoretisch gedeutet. Dies geschieht unter der Annahme autonom adaptierender Bereiche der Wachstumszone des Sporangienträgers.

Die Sporangienträger des Pilzes Phycomyces (vgl. Abb. 1) sind Teile einzelliger Systeme. Sie tragen an ihrem oberen Ende ein Sporangium. Das Wachstum der Sporangienträger ist auf eine Zone von etwa 3 mm beschränkt. Sie befindet sich direkt unterhalb des Sporangiums, Innerhalb dieser Wachstumszone (WZ) streckt sich die Zellwandung und nimmt neues Wandmaterial auf. Gleichzeitig findet eine azimutale

<sup>\*</sup> Diese Arbeit enthält Auszüge aus der Dissertation von D. Varjú, Göttingen 1958.

Drehung dieses Materials statt, die zu einer Rotation des Sporangiums führt. Die Länge der WZ bleibt während des Wachstums konstant. Dies ergibt sich aus ständiger Umwandlung von wachsender Zellwandung an der Basis der WZ in nicht mehr wachsendes Material.

wz wz

Abb. 1. Das Wachstum der Sporangienträger. Die Wachstumszone WZ streckt sich und nimmt neues Chitin-Zellwand-Material auf. Eine entsprechende Länge, um die sich die WZ pro Zeiteinheit streckt, wandelt sich am Boden in nicht wachsende Zellwand um. Nach Delbrück und Reichardt<sup>3</sup> (1956) verändert

Abb. 1 stellt diese Verhältnisse schematisch dar.

Die Sporangienträger von Phycomyces verhalten sich positiv phototropisch. Bestrahlt man einen Sporangienträger von der Seite mit Licht, so wächst er nach einiger Zeit in Richtung des einfallenden Lichtes. Das einseitig auffallende Licht bewirkt, daß sich die Zellwand auf der vom Licht abgewandten Seite der WZ stärker als auf der dem Licht zugewandten Seite streckt.

Die phototropische Reaktion ist eng verknüpft mit den optischen Eigenschaften der WZ. Die WZ wirkt wie eine Zylinderlinse, die paralleles Licht bündelt und entlang einer Linie - parallel zur Achse des Sporangienträgers und ein wenig außerhalb der Zellwand fokussiert (vgl. Abb.13). Buder<sup>1,2</sup> (1918, 1920) gelang ein bemerkenswertes Experiment: Er tauchte Sporangienträger in eine Flüssigkeit (Mineralöl), deren Brechungsindex größer als der des Zellprotoplasmas war, und bestrahlte sie von einer Seite. Unter diesen Bedingungen wirkt die WZ des Sporangienträgers nicht als Sammel-, sondern

als Zerstreuungslinse für Parallelstrahlung, und der positive Phototropismus schlägt in einen negativen um ("Inversion des Phototropismus").

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J. Buder, Die Inversion des Phototropismus bei Phycomyces. Bot. Ber. 36 (1918) 104—105.

 $<sup>^2</sup>$  J. Buder, Neue phototropische Fundamentalversuche. Bot. Ber. 38 (1920) 10-14.

Kürzlich haben wir gefunden, daß der positive Phototropismus von Phycomyces auch dann — und zwar vorübergehend — in einen negativen umschlägt, wenn man die Lichtintensität nicht konstant hält, sondern schnell erhöht. Dieser Befund ist der Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

#### Material und Methodik

Unser Untersuchungsobjekt, der Pilz Phycomyces blakesleeanus (Stamm 1555 des National Research Lab. USA) kann auf einer Reihe mutürlicher und künstlicher Nährböden gezüchtet werden. Wir bevorzugten als Nährsubstanz sterilisierte Kartoffelstückehen, die in kleine Teströhrehen aus Glas gepreßt wurden. Nach der Sterilisierung wurden die Kartoffelstücke mit der Sporenlösung des Pilzes geimpft. Besonders gute Keimung erzielt man, wenn die Sporenlösung vor der Impfung 30 Minuten lang auf eine Temperatur von ca. 45 °C gebracht wird.

Etwa drei Tage nach der Impfung beginnen die Sporangienträger aus dem Mycelium emporzuwachsen. Haben sie eine Höhe von ca. 1 cm erreicht, so bildet sich an ihrer Spitze ein Sporangium aus. Während dieser Periode ist das Längenwachstum unterbrochen. Erst nach Ausbildung ihrer Sporangien setzen die Sporangienträger ihr Wachstum fort.

Errera (1884) bezeichnete das Wachstumsstadium nach Ausbildung des Sporangiums als Stadium IV. Castle (1934) entdeckte, daß während der ersten beiden Stunden des Stadiums IV die Rotation des Sporangiums (von oben gesehen) zunächst entgegen dem Uhrzeiger, später jedoch in Richtung des Uhrzeigers erfolgt. Er unterteilte deshalb Stadium IV in IV a und IV b.

Die Wachstumsgeschwindigkeit orreicht einige Stunden nach Ausbildung des Sporangiums einen stationären Zustand, der von Pflanze zu Pflanze variiert (Oorr<sup>5</sup> 1931). Ihr Wert liegt in der Größenordnung von 2-4 mm pro Stunde. Cohen und Delbrück<sup>6</sup> (1958) haben das kürzlich genauer untersucht. Sie fanden, daß die Wachstumsgeschwindigkeit von 1 mm pro Stunde bis zu 4 mm pro Stunde innerhalb von 10 Stunden gleichmäßig ansteigt und dann für einige Zeit konstant bleibt, bis der Sporangienträger abstirbt. Unsere Versuche wurden an Pflanzen vorgenommen, die sich im Wachstumsstadium IVb befanden.

Der Sporangienträger ist mit Protoplasma und einer zentralen großen Vacuole gefüllt. Sein Durchmesser beträgt 0,05 bis 0,10 mm. Die WZ besteht aus annähernd waagerecht liegenden Chitin-Mikrofibrillen, die einen Durchmesser von

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> L. Errera, Die große Wachstumsperiode bei den Fruchtträgern von Phycomyces. Bot. Zeitung 52 (1884) 496—503.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> E. S. Castle, The spiral growth of single cells. Science 80 (1934) 362 363.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> A. J. P. OORT, The Spiral Growth of Phycomyces, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam 34 (1931) 546-575.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> R. Cohen and M. Delbrück, System Analysis for the Light growth Reaktions of Phycomyces. II. Distribution of stretch and twist along the growing zone and the distribution of their responses to a periodic illumination program. (Im Druck) (1958).

200 Å besitzen. Die Streckung entlang der WZ geschieht nicht gleichmäßig Nach Untersuchungen von Cohen und Delbrück<sup>6</sup> (1958) ist die Stärke de Streckung maximal 0,5 mm unterhalb des Sporangiums und hält sich auf an nähernd konstanter Höhe zwischen 0,7 und 1,9 mm. Jenseits von 1,9 mm fäll sie rasch zu null ab.

Die folgenden Experimente wurden in einer Dunkelkammer durchgeführt deren Temperatur stets zwischen 22 und 28  $^{\circ}\mathrm{C}$ lag.

Die Untersuchungsapparatur ist in Abb. 2 schematisch abgebildet. Die Test röhrchen mit den Versuchspflanzen wurden auf einem Mikroskoptisch T be

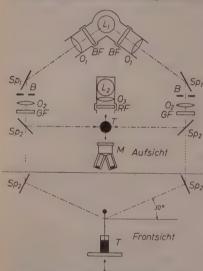


Abb. 2. Meßapparatur. Eingehende Beschreibung im Text

festigt. Ein über die Versuchspflanz gestülptes Glas verhinderte Konvek tion. Drei Mikrometerschrauben er möglichten eine Bewegung in de horizontalen Ebene und in vertikale Richtung. Mit Hilfe eines Kugel gelenkes konnte der Tisch in jede Ebene gekippt werden. Die Beobach tung des Wachstums oder der phototropischen Reaktion erfolgte mit einen Zeiss Binokular Mikroskop M. Di Messungen wurden bei 32- und 80 fache Vergrößerung vorgenommen. Zur Ab lesung diente ein Okularmikrometer das sowohl eine Winkeleinteilung al auch eine lineare Skala besaß. Di Ablesung kann bei Winkelmessunge auf ein Grad, mit der linearen Skale auf 2,5 µ genau vorgenommen werden Die Beobachtung der Reaktion au verschiedeneReizprogramme geschieh bei rotem Licht, da das Aktionsspek trum von Phycomyces keine Anteil in diesem Wellenlängenbereich besitzt

Eine für diese Zwecke vorgeschene Lichtquelle  $L_2$  mit Optik  $O_3$  und Filte RF befindet sich — zusammen mit der Versuchspflanze — in der optischer Achse des Mikroskopes.

Die Reizung erfolgte mit blauem Licht, das von der Lichtquelle  $L_1$  über di Filter BF erzeugt wird. Die Transmissionskurve der Filter erstreckte sich von 380 bis 480 m $\mu$  und entsprach damit recht gut dem von Castle<sup>7</sup> (1931) gemesse nen Aktionsspektrum von Phycomyces. Die Beleuchtung der Pflanze erfolgt über die Optiken  $O_1$ ,  $O_2$  und die Spiegel  $Sp_1$ ,  $Sp_2$  innerhalb einer zur Mikroskop achse senkrechten Ebene, in der sich auch das Untersuchungsobjekt befand.

Die Intensität der Niedervolt-Mikroskoplampe  $L_1$  kann durch Spannungs variation in weiten Bereichen verändert werden. Das geschieht mit Hilfe eine

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> E. S. Castle, The phototropic sensitivity of Phycomyces as related to wavelength, J. gen. Physiol. 14 (1931) 701—711.

Regeltrafos. Die Äquilibrierung der Intensität beider Strahlengänge konnte mit Hilfe von Graufiltern bzw. Glasplättehen GF erreicht werden. Auch Intensitätsunterschiede zwischen beiden Lichtkanälen können in dieser Weise hergestellt werden.

Die Eichung der Lichtintensitäten erfolgte mit Hilfe eines Lichtmeßgerätes, das von H. Wenking entwickelt wurde. Wir schließen uns hier den Einheiten an, die von Delbrück und Reichardt<sup>8</sup> (1956) verwandt wurden. Danach entspricht der Einheitsintensität des Lichtes dieser spektralen Zusammensetzung ein Energiefluß von 100 erg/cm² see auf dem Versuchsobjekt. Wir geben im folgenden die Lichtintensitäten in diesen Einheiten und zwar im logarithmischen Maß zur Basis zwei an.

Jeder Meßpunkt in den Abbildungen ist ein Mittelwert  $\overline{x}$  aus je sechs Einzelmessungen x. Die eingetragenen Streubreiten sind die mittleren quadratischen Abweichungen:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum\limits_{k}^{N} (x_k - \overline{x})^2}{N - 1}} . \tag{1}$$

Zum Experiment wurden die Glasgefäße mit den Testpflanzen auf dem Mikroskoptisch T (siehe Abb. 2) befestigt. Vor der Auslösung einer phototropischen Reaktion wurden die Versuchsobjekte auf eine bestimmte Lichtintensität adaptiert und im phototropischen Gleichgewicht gehalten. Dies erreicht man durch bilaterale Bestrahlung mit gleichen Intensitäten. Die beiden erforderlichen Lichtkanäle werden von den Optiken  $O_1,\,O_2$  und den Spiegeln  $Sp_1,\,Sp_2$  gebildet. Sie sind unter 30 ° von oben auf die Testpflanze ausgerichtet.

Dies hat folgende Bedeutung: Bestrahlt man den Pilz horizontal, so befinden sich die Sporangienträger in einem indifferenten phototropischen Gleichgewicht. Reagiert eine Versuchspflanze mit einer leichten phototropischen Zufallsbewegung, die zu einem Winkel zwischen Vertikalen und Sporangienträger führt, so ändert sich zwar die Größe des Lichtflusses, der die WZ durchsetzt, nicht jedoch das Verhältnis der von links und rechts auftreffenden Lichtintensitäten. Gleichgültig also unter welchem Winkel zur Vertikalen die Pflanzen sich in der Versuchsapparatur befinden, immer herrscht phototropisches Gleichgewicht. Phototropische Reaktionen können jedoch unter Bedingungen eines indifferenten phototropischen Gleichgewichtes nicht gemessen werden. Denn die Versuchspflanzen führen stets leichte Zufallsbewegungen aus, die durch eine nicht völlig gleichmäßige azimutale Verteilung der Zellwandstreckung hervorgerufen werden. Die auftretende Schwierigkeit ist dadurch umgangen, daß beide Lichtkanäle unter einem Winkel von 30° von oben auf die Sporangienträger gerichtet sind. Unter diesen Bedingungen empfängt ein Sporangienträger nur dann gleiche Lichtintensitäten von links und rechts, wenn er in der Winkelhalbierenden, d. h. hier der Vertikalen, emporwächst. Weicht er davon ab, so wird er gezwungen in die Senkrechte zurückzukehren (Delbrück und Reichardt<sup>8</sup> 1956). In einer der-

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> M. Delbrück and W. Reichardt, System Analysis for the Light Growth Reaktions of Phycomyces. Cellular Mechanism in Differentiation and Growth. Fourteenth Growth Symposium Princeton University Press (1956).

artigen Anordnung ist also das vertikale Wachstum ausgezeichnet; aus der indifferenten Gleichgewicht bei horizontaler Beleuchtung ist ein stabiles Gleich gewicht bei schräger Beleuchtung geworden.

Es zeigte sich, daß der Bestrahlungswinkel von 30° besonders günstig fü die Wachstumsstabilisierung ist. Zunächst sollte man annehmen, die Wachstumsstabilisierung steigt mit zunehmendem Winkel der Lichtkanäle gegenübe der Horizontalen. Steigert man jedoch den Stabilisierungswinkel über 30 hinaus, so zeigen die meisten Sporangienträger ein unerwartetes Phänomen. Si oscillieren um die Vertikale. Die Oscillationsamplitude erweist sich dabei starf die Oscillationsfrequenz wenig winkelabhängig (Dennison³ 1958). Man ist au diesen Gründen gezwungen, mit einem möglichst großen, aber gerade noch unte dem Oscillationseinsatz liegenden Winkel zu arbeiten. Es zeigt sich, daß 30 günstig sind; nur wenige Pflanzen oscillieren unter dieser Bedingung.

Die phototropische Reaktion äußert sich in einer Krümmung des Sporan gienträgers. Als Maß für die Reaktion verwandten wir den Winkel α zwischer ursprünglicher Wachstumsrichtung (Vertikale) und der Richtung, in die de obere Teil des Sporangienträgers wies.

## Experimente

# A. Reizlicht gleich Adaptationslicht

Versuchsprogramm: 40 Minuten bilaterale Adaptation des Sporan gienträgers mit zeitlich konstanter Lichtintensität. Dann wird das Lichteines der beiden Kanäle abgeschaltet (im Zeitpunkt t=0), die Intensität des anderen Lichtkanales weiter auf demselben Wert konstangehalten. Wir registrierten den Winkel  $\alpha$  als Funktion der Zeit.

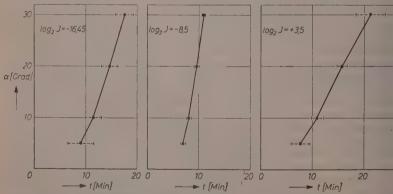


Abb. 3. Der phototropische Neigungswinkel  $\alpha$  als Funktion der Zeit. Helligkeitsprogramm: 40 Minuten bilaterale Adaptation mit den, in der Abbildung vermerkten, Lichtintensitäten. Abschalten eines Lichtkanales zur Zeit t=0

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> D. Dennison (Persönliche Mitteilung durch M. Delbrück) (1958).

Abb. 3 und 4 enthalten die Versuchsergebnisse. Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Krümmung bei drei ausgewählten, sehr verschiedenen Intensitäten des Adaptations- und (später) Reizlichtes von  $\log_2 I = -16,45$ ; -8,5 bzw. +3,5. Allen drei Reaktionskurven in Abb. 3 ist gemeinsam, daß sich nach einer gewissen Übergangsperiode ein stationärer Bewegungszustand des Sporangienträgers ausbildet. Dies äußert sich in einer konstanten Steigung  $(d\alpha/dt)_{St}$ . Der Betrag der Steigung ist bei den drei Adaptationsintensitäten verschieden. Abb. 4 zeigt diesen Wert bei sämtlichen angewandten Intensitäten. Im Bereich sehr geringer und sehr hoher Lichtintensitäten ist die Stärke der

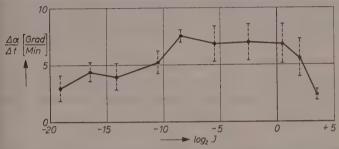


Abb. 4. Stärke der phototropischen Reaktion, ausgedrückt in der Neigungsgeschwindigkeit des Sporangienträgers, als Funktion der Adaptationsintensität.

Helligkeitsprogramm wie in Abb. 3

phototropischen Reaktion geringer als bei mittlerer Intensität. Zwischen den Intensitäten  $\log_2 I = -10$  und +2 ist die Stärke der phototropischen Reaktion praktisch konstant. Jenseits dieser Grenzen nimmt sie ab, und zwar in Richtung niederer Intensitäten wesentlich langsamer als in Richtung höherer Intensitäten. Extrapoliert man den aufgefundenen Verlauf, so müßte der Phototropismus bei den Intensitäten  $\log_2 I = -25$  und  $\log I = +4.5$  zu null werden. Den konstanten Bereich zwischen  $\log_2 I = -10$  und +2 bezeichnen wir als "Normalbereich" der phototropischen Reaktion.

Die Übergangsphase der Reaktionskurve vom Zeitpunkt t=0 bis zum Einsetzen der stationären Phase (bei etwa.  $\alpha=10^\circ$ ) ließ sich nur sehr ungenau verfolgen. Dies ist nicht verwunderlich; trotz der Wachstumsstabilisierung entstehen kleine Schwankungen um die Vertikale, die sich der phototropischen Reaktion überlagern und gerade in der Anfangsphase große Abweichungen verursachen. Wir haben deshalb jeweils den ersten Teil der Übergangsphase nicht registriert. Die Reaktionskurven wurden nur bis zu einem Winkel von 30° gegenüber der Vertikalen ausgemessen. Diese Einschränkung war notwendig, weil mit

zunehmender Neigung des Sporangienträgers der Lichtfluß durch die WZ mit dem Cosinus des Neigungswinkels abnimmt. Die Intensitätsänderung bei einer Winkeländerung von 30° beträgt theoretisch 40%. Diese krasse Veränderung wird jedoch in den Versuchen Abb. 3, 4 nicht in voller Stärke wirksam, da die Latenzzeit zwischen Reiz und phototropischer Reaktion in der Größenordnung von 4 Minuten liegt. Unter diesen Bedingungen beträgt die theoretische Intensitätsänderung nur ca. 20%. An sich müßte sich diese Veränderung in der Reaktionskurve ausdrücken. Bemerkenswerterweise geht sie jedoch nicht meßbar in den Reaktionsverlauf ein. Wir haben das kontrolliert, indem wir im Zeitpunkt t = 0 den Sporangienträger um  $-15^{\circ}$  kippten und die Reaktion entsprechend bis zu + 15° verfolgten. Dann beträgt die wirksame Intensitätsänderung nur annähernd 10%, da die Winkelabweichung von der Vertikalen verkleinert und der Winkel zwischen Sporangienträger und Lichtkanal vergrößert ist. Die Unterschiede in den Resultaten beider Meßverfahren lagen innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Reaktionsschwankungen gegeben sind.

## B. Reizlicht stärker als Adaptationslicht

Versuchsprogramm: 40 Minuten bilaterale Adaptation der Testpflanzen mit einer Intensität des Normalbereiches. Abschalten eines Lichtkanales zur Zeit t=0. Erhöhen der Intensität des anderen Licht-

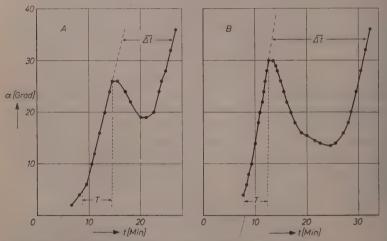


Abb. 5. Phototropische Reaktionskurve als Folge des Helligkeitsprogrammes: 40 Minuten bilaterale Adaptation im Normalbereich mit der Intensität  $I_1$ . Abschalten eines Lichtkanales zur Zeit t=0. Erhöhen der Intensität des anderen Lichtkanales zur Zeit  $t=t_5$  auf  $I_2$ . T= Zeit zwischen Reizgebung durch Intensitätssprung und Reaktionseinsatz.  $\overline{At}=$  Verschiebungs-Zeitintervall. Das Verhältnis  $I_2/I_1$  ist in Diagramm B größer als in A

kanales zum Zeitpunkt  $t=t_{5^\circ}$  um das  $2^1$  bis  $2^{12}$ fache. In diesem Zeitpunkt ist der Sporangienträger um  $5^\circ$  gegenüber der ursprünglichen Wachstumsrichtung geneigt. Durch die Wahl von  $t_{5^\circ}$  ist gewährleistet, daß die Reaktion auf Intensitätserhöhung in den linearen Teil der phototropischen Reaktion fällt. Die erhöhte Intensität befindet sich noch im Normalbereich der phototropischen Reaktion.

Die Reaktionskurven von Abb. 5 A, B stellen das typische Verhalten eines Sporangienträgers auf das angegebene Helligkeitsprogramm

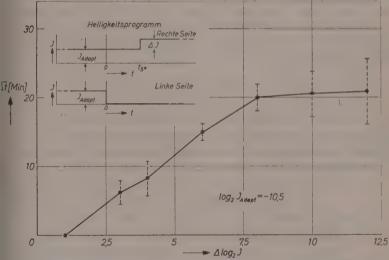


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Reaktionskurven-Verschiebung  $\overline{A}t$  und Intensitätssprung  $\Delta \log_2 I$ . Die Adaptationsintensität beträgt  $\log_2 I_{\text{Adapt.}} = -10,5$ . Die Einschaltfigur enthält das gewählte Helligkeitsprogramm. Einzelheiten siehe Text

dar. Nach dem Erhöhen der Lichtintensität im Zeitpunkt  $t=t_5$  vergeht eine gewisse Latenzzeit, bis die WZ auf die Intensitätsveränderung reagiert. Ihre Reaktion äußert sich dann in einem vorübergehenden Umschlagen des positiven in einen negativen Phototropismus. Dies geschieht, obwohl die Pflanze nach wie vor von derselben Seite mit Licht bestrahlt wird. Nicht nur die Richtung des einfallenden Lichtes, sondern auch die zeitliche Änderung der Lichtintensität besitzt also einen entscheidenden Einfluß auf die Richtung der phototropischen Reaktion.

Der negative Phototropismus des Sporangienträgers wird nur vorübergehend aufrecht erhalten. Nach maximal 20 Minuten kehrt der Sporangienträger in die alte Reaktionsrichtung zurück; auch die Neigungsgeschwindigkeit nimmt wieder ihren alten Wert an. Dabei ergibt sich ein Bruttoeinfluß des Intensitätssprunges. Er äußert sich in einer Verschiebung der Reaktionskurve in Richtung der Zeitachse. Diese Verschiebung  $\overline{\Delta t}$  wie auch die Latenzzeit T sind Funktionen des Reizprogrammes. Sie hängen vom Verhältnis der Lichtintensitäten ab, die den Helligkeitssprung bilden. In Abb. 6 ist die Verschiebung  $\overline{\Delta t}$  der Reaktionskurve als Funktion von  $\log_2(I_2/I_1) = \Delta \log_2 I$  aufgetragen. Der gemessene Zusammenhang ist logarithmisch bis zu einer Stufenhöhe  $\Delta \log_2 I = +$  8. Bei diesem Intensitätsverhältnis setzt wahrscheinlich Sättigung ein.

## C. Reizlicht bilateral, unterschiedlich

Der Zusammenhang zwischen  $\overline{\varDelta t}$  und  $\varDelta \log_2 I$  wurde noch in anderer Weise untersucht. Hierzu diente das folgende Versuchsprogramm: 40 Minuten bilaterale Adaptation der Testpflanzen mit  $\log_2 I = -10.5$  im Normalbereich. Reduzieren der Intensität des einen Lichtkanales zur

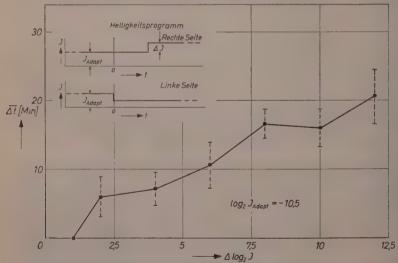


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Reaktionskurven-Verschiebung  $\[ \]$ t und Intensitätssprung  $\[ \]$  Die Adaptationsintensität beträgt  $\log_2 I_{\text{Adapt.}} = -10.5$ . Die Einschaltfigur enthält das gewählte Helligkeitsprogramm. Einzelheiten siehe Text

Zeit t=0 bis auf ein Verhältnis 1,85\* zwischen beiden Lichtintensitäten. Erhöhen der stärkeren Lichtintensität  $I_1$  zur Zeit  $t=t_{5^\circ}$  auf eine Intensität  $I_2$ . Aufrechterhalten von  $I_2$  bis zum Ende des Experimentes. Auch hier wurde dafür gesorgt, daß die erhöhte Intensität nicht außerhalb des Normalbereiches der phototropischen Reaktion lag. Den unter diesen Versuchsbedingungen gemessenen Zusammenhang gibt Abb. 7 wieder. Auch hier scheint eine logarithmische Beziehung zwischen  $\overline{At}$  und  $\Delta \log_2 I$  zu bestehen. Bemerkenswert an Abb. 7 ist, daß der ausgemessene Verlauf unter dem der Abb. 6 liegt. Eine Sättigungserscheinung tritt nicht auf.

Es sei darauf hingewiesen, daß die konstante Neigungsgeschwindigkeit des Sporangienträgers vor bzw. nach der Phase des negativen Phototropismus, in den zuletzt beschriebenen Experimenten, nicht dieselbe ist. Die phototropische Reaktionskurve nach dieser Phase ist etwa 25% steiler als die vor der Phase. Dies hängt mit der Veränderung des Intensitätsverhältnisses zusammen und wird im theoretischen Teil noch diskutiert.

## Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

- a) Die phototropische Reaktion äußert sich in einem Neigungswinkel  $\alpha$  des Sporangienträgers gegen die ursprüngliche Wachstumsrichtung (Vertikale). Die Neigungsgeschwindigkeit  $d\alpha/dt$  ist nach einer Übergangsphase konstant und im Normalbereich der phototropischen Reaktion unabhängig von der Reizintensität.
- b) Außerhalb des Normalbereiches nimmt  $d\alpha/dt$  ab und verschwindet bei  $\log_2 I = -25$  an der unteren und bei  $\log_2 I = +4.5$  an der oberen Intensitätsgrenze.
- c) Die Reaktion des Sporangienträgers auf eine sprungförmige Erhöhung des Reizlichtes bzw. der höheren Intensität äußert sich in einem Umschlagen des positiven in einen negativen Phototropismus. Die Reaktion setzt nach einer gewissen Latenzzeit T ein.
- d) Die Phase des negativen Phototropismus ist zeitlich begrenzt. Ihre Dauer hängt von beiden, die Stufe bildenden Lichtintensitäten  $I_1$ ,  $I_2$  ab.
- e) Die charakteristische Größe der Inversionsphase ist das Zeitintervall  $\overline{\varDelta t}$ , um welches die phototropische Reaktionskurve verschoben wird.  $\overline{\varDelta t}$  ist innerhalb gewisser Grenzen bei fester Adaptationsintensität  $I_1$  eine logarithmische Funktion des Verhältnisses  $I_2/I_1$ .

<sup>\*</sup> Dieses Verhältnis wurde klein gewählt, um eine schwache phototropische Reaktion zu erzeugen. Der spezielle Wert ist eine Folge des verwendeten Graufilters.

f) Der logarithmische Zusammenhang zwischen  $\overline{\varDelta t}$  und  $I_2/I_1$  hängt darüber hinaus von dem Intensitätsverhältnis ab, das bei bilateraler Bestrahlung die Stärke der phototropischen Reaktion bestimmt.

#### Theorie

Das wesentliche Ergebnis des experimentellen Teiles besteht in dem Auftreten einer "Phase negativen Phototropismus", die die Folge eines Intensitätssprungprogrammes ist. Ziel des folgenden Kapitels ist die

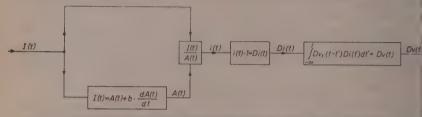


Abb. 8. Funktionsstruktur der Lichtwachstumsreaktion von Phycomyces im mittleren Lichtintensitätsbereich. Der Liehteingang  $I\left(t\right)$  determiniert den Adaptationszustand  $A\left(t\right)$ . Der Zusammenhang zwischen  $I\left(t\right)$  und  $A\left(t\right)$  gehorcht einer linearen Differentialgleichung erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten.  $i\left(t\right)$  steuert über ein lineares Übertragersystem den Wachstumsausgang  $v\left(t\right)$ . Der Zusammenhang zwischen  $I\left(t\right)$  und der Wachstumsänderung  $Dv\left(t\right)$  ist nicht linear. Im Sinne der Systemtheorie stellt die vorliegende Funktionsstruktur ein einfaches Maschensystem dar

Analyse dieses Vorganges. Wir wollen nun zeigen, daß die Phase negativen Phototropismus erklärt werden kann auf der Basis des funktionellen Mechanismus der sogenannten Lichtwachstumsreaktion von Phycomyces.

Die Lichtwachstumsreaktion wurde von Blaauw<sup>10,11</sup> (1914, 1918) entdeckt; sie besitzt folgende Merkmale: Beleuchtet man die WZ eines Sporangienträgers in bezug auf seine vertikale Achse symmetrisch von zwei oder mehr Seiten und hält die Lichtintensität konstant, so befindet sich die Pflanze im phototropischen Gleichgewicht; ihre Wachstumsgeschwindigkeit ist konstant. Ändert man dagegen die Lichtintensität in der Zeit, so tritt als Folge hiervon eine Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit auf.

Delbrück und Reichardts (1956) haben den funktionellen Mechanismus der Lichtwachstumsreaktion analysiert. Das formale Ergebnis dieser Analyse enthält Abb. 8. Die Lichtintensität  $I\left(t\right)$  steuert auf zwei Wegen die Wachstums-

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> A. H. Blaauw, Light und Wachstum. I. Z. Bot. 6 (1914) 641-703.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> A. H. Blaauw, Licht und Wachstum, III. Medd. Landbouwhoogeschool Wagening 15 (1918) 91—203.

geschwindigkeit v(t): 1. Sie determiniert den Adaptationszustand mit einer Zeitkonstante von 3,8 Minuten. Der quantitative Zusammenhang zwischen I(t) und

A(t) wird durch die Differentialgleichung

$$b \, dA/dt + A = I \tag{2}$$

beschrieben. Für ein beliebiges Beleuchtungsprogramm I(t) erhält man den Adaptationszustand A(t) durch Integration der Gl. (2)

$$A(t) = A(0)e^{-t/b} + \frac{1}{b} \int_{0}^{t} I(t') e^{-(t-t')/b} dt'.$$
(3)

2. Die Lichtintensität bestimmt den funktionellen Parameter  $i\left(t\right)$ . Er entspricht dem Quotienten

$$i(t) = I(t)/A(t). (4)$$

i(t) steuert über ein lineares Übertragungssystem die Wachstumsgeschwindigkeit  $v(t)^*$ . Sieht man von der Latenzzeit zwischen Lichtreiz und Wachstumsreaktion ab, so besteht eine ungefähre Proportionalität zwischen i und v.

Nach Gl. (2) ist I=A und entsprechend i=1 bei konstanter Beleuchtung. In diesem Fall ist die Wachstumsgeschwindigkeit  $v(t)=v_o=$  konstant. Weicht i in vorausberechenbarer Weise von der Einheit ab, so weicht auch v(t) in angebbarer Weise von  $v_o$  ab. Die Deviation Di=i-1 ist die verantwortliche Steuergröße für die Wachstumsdeviation  $Dv=v(t)-v_o$ .

Der Formalismus der Lichtwachstumsreaktion (siehe Abb. 8) erlaubt es, Wachstumsreaktionen des Sporangienträgers auf beliebige Beleuchtungsprogramme vorauszusa-

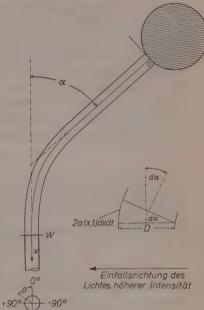


Abb. 9. Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei der Krümmung eines Sporangienträgers. Es bedeuten:  $\alpha$  = Winkel zwischen der unteren und der oberen Achse des Sporangienträgers; x = Entfernung eines Punktes auf der Achse des Sporangienträgers vom unteren Rand des Sporangiums; W = Basis der WZ;  $\beta$  = Azimutwinkel; D = Durchmesser des Sporangienträgers. Weitere Einzelheiten siehe Text

gen. Ein Helligkeitsprogramm I(t) bestimmt die Änderung der Gesamtstreckung der WZ in jedem Zeitpunkt.

<sup>\*</sup> Die charakteristische Größe des Übertragungssystems ist die "Gewichtsfunktion"  $v_1(t)$ . Sie stellt die Antwort des Systemes auf einen Einheitsimpuls dar.

Die Erklärung der Phase des negativen Phototropismus mit Hilfe der Lichtwachstumsreaktion erfordert die Kenntnis des mathematischen Zusammenhanges zwischen der Streckung der WZ und den gemessenen Reaktionsgrößen  $\alpha$  und  $\overline{\Delta t}$ . Zum Zweck einer geeigneten Beschreibung dieses Zusammenhanges führen wir Zylinderkoordinaten ein, siehe Abb. 9. Jeder Punkt an der Oberfläche der WZ sei festgelegt: Durch den Abstand x, den er vom unteren Rand des Sporangiums besitzt, den Azimutwinkel  $\beta$  und den konstanten Durchmesser D des Sporangienträgers. Die longitudinale (relative) Streckung eines differentiellen Bereiches  $\Delta x$  der WZ an der Stelle x und zur Zeit t beschreiben wir durch die Streckfunktion

$$P(x, \beta, t) = \frac{1}{1x} \frac{d\Delta x}{dt}.$$
 (5)

Sie besitzt die Dimension  $[t^{-1}]$ . Wächst der Sporangienträger gerade, so ist P unabhängig von  $\beta$ ; krümmt er sich dagegen, so muß aus geometrischen Gründen die  $\beta$ -Abhängigkeit sinusförmig sein. Auf der Basis des gewählten Koordinatensystemes (siehe Abb. 9) läßt sich schreiben

$$P(x, \beta, t) = B(x, t) + a(x, t) \sin \beta. \tag{6}$$

B(x, t) ist hierin der spezielle Funktionswert  $P(x, 0, t) = P(x, \pi, t)$  und a(x, t) die von x und t abhängige Amplitude der Zusatzstreckfunktion.

Aus Abb. 9 ist zu entnehmen, daß zwischen a(x, t) und einer differentiellen Änderung des Winkels  $\alpha$  an der Stelle x und zur Zeit t die Beziehung besteht

$$d\alpha(x,t) = \frac{2}{D}\alpha(x,t) dx dt.$$
 (7a)

Also ist die Winkeländerung pro Zeiteinheit an der Stelle x

$$\delta \alpha(x,t)/\delta t = \frac{2}{D} a(x,t) dx.$$
 (7b)

Die Änderung des phototropischen Winkels  $\alpha$  als Funktion der Zeit ergibt sich durch Aufsummieren aller Teilkrümmungen bis zur Basis W der WZ

$$d\alpha(t)/dt = \frac{2}{D} \int_{x=0}^{W} a(x,t) dx.$$
 (7e)

Durch Integration der Gl. (7e) über die Zeit erhält man den Winkel  $\alpha$  als Funktion der Zeit

$$\alpha(t) - \alpha(t_0) = \frac{2}{D} \int_{t-t_0}^{t} \int_{x=0}^{w} \alpha(x, t) \, dx \, dt \,. \tag{8}$$

Die Zeitabhängigkeit des Winkels  $\alpha$  bzw. der Krümmungsgeschwindigkeit  $d\alpha/dt$  des Sporangienträgers wird also allein von der Zusatzstreckfunktion a(x, t) bestimmt.

Die phototropische Reaktion auf ein stationäres Reizprogramm äußert sich, wenn man von der (einleitenden) Anfangsphase absieht, in einer konstanten Neigungsgeschwindigkeit des Sporangienträgers. Entsprechend Gl. (7c) bestimmt sie das Integral über die Zusatzstreckfunktion a(x, t), das in diesem speziellen Fall nicht von der Zeit abhängt. Im Fall des instationären Reizprogrammes ist, wegen der Inversionsphase, die Zusatzstreckfunktion zeitabhängig. Dies läßt sich zweckmäßig ausdrücken durch Aufspalten von a(x, t) in zwei Teilfunktionen

$$a(x,t)_{\text{inst.}} = a(x,t)_{\text{st.}} + a'(x,t). \tag{9}$$

Die Indizes st., inst. bedeuten stationär und instationär. a'(x,t) ist also derjenige Anteil der Reaktion, den man dem Einfluß des Intensitätssprunges auf die Streckung der WZ zuschreiben muß. a' besitzt dieselbe Dimension wie  $a_{\rm st.}$ .

In Analogie und unter Bezugnahme auf Gl. (7) erhält man im instationären Fall für die Neigungsgeschwindigkeit

$$[d\alpha(t)/dt]_{\text{inst.}} = [d\alpha(t)/dt]_{\text{st.}} + \frac{2}{D} \int_{x=0}^{W} a'(x,t) \, dx.$$
 (10)

Wird Gl. (10) über ein Zeitintervall  $t_2-t_1$  integriert und das Ergebnis umgeordnet, so ergibt sich

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_{x=0}^{W} a'(x,t) \, dx \, dt = \frac{D}{2} \left[ \alpha(t_2) - \alpha(t_1) \right] - \frac{D}{2} \left[ d\alpha(t) / dt \right]_{\text{st.}} (t_2 - t_1) \,. \tag{11}$$

Wir behaupten: Zwischen dem Doppelintegral in Gl. (11) und der, durch die Inversionsphase hervorgerufenen, Verschiebung  $\overline{\varDelta t}$  der Reaktionskurve besteht eine Proportionalität. Mit G als Konstante heißt das

$$\int_{t_1}^{t_2} \int_{x=0}^{W} a'(x,t) dx dt = G \overline{\Delta t}.$$
 (12)

Beweis: Wir haben zwei verschiedene Reaktionsfälle zu betrachten; sie sind in Abb. 10 A, B enthalten. Zunächst Abb. 10 A.  $t_1$ ,  $t_2$  lassen sich hier so wählen, daß  $\alpha(t_2) - \alpha(t_1) = 0$  ist und dementsprechend  $t_2 - t_1 = \overline{\Delta t}$ . Dann ist nach Gl. (11)

$$\int_{t_{\star}}^{t_{\star}} \int_{x=0}^{W} a'(x,t) dx dt = -\frac{D}{2} [d\alpha(t)/dt]_{\text{st.}} \Delta \bar{t}.$$
 (13)

Die andere Möglichkeit enthält Abb. 10 B.  $\alpha(t_2)-\alpha(t_1)=0$  läßt sich hier durch geeignete Wahl von  $t_2,\,t_1$  nicht erfüllen. Man kann aber schreiben

$$\alpha(t_2) - \alpha(t_1) = (t_2 - t_2') \text{ tang } \gamma = (t_2 - t_2') (d\alpha/dt)_{\text{st.}}$$
 (14)

Da jedoch  $t_2-t_1=\overline{\varDelta}t+(t_2-t_2')$  ist, ergibt sich aus den Gln. (11) und (14)

$$\int_{t_{1}}^{t_{2}} \int_{x=0}^{W} a'(x,t) \, dx \, dt = \frac{D}{2} \left( d\alpha/dt \right)_{\text{st.}} \left( t_{2} - t_{2}' \right) - \frac{D}{2} \left( d\alpha/dt \right)_{\text{st.}} \left[ \overline{\Delta t} + \left( t_{2} - t_{2}' \right) \right] \\ = -\frac{D}{2} \left( d\alpha/dt \right)_{\text{st.}} \overline{\Delta t} \, . \tag{15}$$

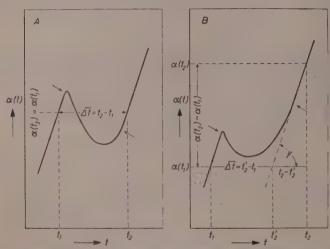


Abb. 10. Schematische Darstellung von phototropischen Reaktionen, welche die Folge eines instationären Helligkeitsprogrammes sind. Die schrägen Pfeile markieren Anfang und Ende der Inversionsphase. Weitere Einzelheiten s. Text

In beiden Fällen besitzt die Konstante G den Wert

$$G = -\frac{D}{2} \left( d\alpha / dt \right)_{\text{st. } \cdot } \tag{16}$$

Damit ist angegeben, wie die in den Messungen auftretenden Reaktionsgrößen  $\alpha(t)$ ,  $\Delta t$  formal mit der Streckung der WZ verknüpft sind.

Adaptiert man einen Sporangienträger bilateral mit konstanter Intensität und erhöht diese plötzlich um einen gewissen Faktor, so erhöht sich – nach kurzer Latenzzeit – seine Wachstumsgeschwindigkeit, bis

die WZ auf die neue Intensität adaptiert ist. Danach nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit wieder ihre ursprüngliche Größe an. Das Licht-Sprungprogramm führt daher zu einem Wachstumsgewinn.

Nimmt man an, die Wachstumszone besteht aus Elementarbereichen, die autonom adaptieren und einen Befehl für die Zellstreckung nach dem Formalismus der Lichtwachstumsreaktion steuern, dann setzt sich die Gesamtwirkung aus einer Summe von Einzelreaktionen gleicher Art zusammen. Diese Einzelreaktionen würden sich bei der Lichtwachstumsreaktion azimutal nicht voneinander unterscheiden. (Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß eine longitudinale Unterscheidung vorliegt. Da diese aber integrativ in das Ergebnis eingeht, liefert sie nur einen konstanten Faktor.) Bestrahlt man dagegen einen Sporangienträger asymmetrisch, so ist die azimutale Verteilung der Einzelreaktionen auf einen Intensitätssprung nicht konstant. Überwiegt darüber hinaus die Summe der Einzelreaktionen auf der dem Licht zugewandten Seite die der anderen Seite der WZ, so wächst die Pflanze vorübergehend auf beiden Seiten mit verschiedener Geschwindigkeit. Die Streckfunktion a'(x, t), der die Wirkung des Intensitätssprunges zugeschrieben wird, ist unter diesen Umständen verschieden von null, und ihr Integral müßte nach der Theorie der Lichtwachstumsreaktion proportional zur Differenz der integrierten Einzelreaktionen über beide Seiten der WZ sein. Im Fall unilateraler Beleuchtung eines Sporangienträgers heißt das:

$$\int_{x=0}^{W} a'(x,t) \, dx = K \int_{F_H} [i(\beta,t)-1] \, d\beta - K \int_{F_V} [i(\beta,t)-1] \, d\beta \,. \quad (17)$$

K ist eine Proportionalitätskonstante (die auch die Longitudinalverteilung der Elementarreaktionen integrativ in sich enthält).  $F_{V}$  bezeichnet die dem Licht zugewandte Seite der WZ;  $F_{H}$  den Teil der vom Licht abgewandten Seite, welcher von der Strahlung getroffen wird.

Die Streckfunktion a(x,t), welche der phototropischen Reaktion auf stationäres Reizlicht zugeordnet ist, wird von dem Intensitätssprung nicht beeinflußt, solange dieser im Normalbereich der phototropischen Reaktion liegt. Das Integral von a(x,t) über die WZ ist empirisch bekannt. Eine theoretische Interpretation kann auf der Basis der vorgenommenen Experimente nicht erfolgen.

In einem Intensitätssprung-Experiment mit unilateraler Bestrahlung wird die WZ zunächst mit der Intensität  $I_1$  einseitig beleuchtet.  $I_1$  geht im Zeitpunkt  $t=t_5$  sprunghaft auf die Intensität  $I_2$  über. Vor

dem Intensitätssprung und eine gewisse Zeit danach sind die hypothetischen Elementarbereiche der WZ auf die jeweiligen, durch die Verteilungsfunktion (siehe Anhang) festgelegten Intensitäten adaptiert. Nach Gl. (2) ist im stationären Zustand  $I(\beta) = A(\beta)$  und dementsprechend für alle Punkte der WZ  $i(\beta,t)-1=0$ . Dann verschwindet das Integral über die Streckfunktion a'(x,t) Gl. (17); der Sporangienträger krümmt sich mit konstanter Neigungsgeschwindigkeit. In der Übergangsphase stellen sich die Adaptationszustände der autonomen Bereiche auf die neuen Intensitäten ein. Da dies in allen bestrahlten Punkten der WZ in gleicher Weise geschieht, fällt die  $\beta$ -Abhängigkeit in den Steuergrößen heraus. Sie sind also nur noch von der Zeit abhängig. Berechnet man mit Hilfe von Gl. (3) und (4) das Steuerprogramm i(t)-1 auf einen Intensitätssprung von  $I_1$  nach  $I_2$ , so ergibt sich

$$i(t) - 1 = (I_2 - I_1) / (I_1 - I_2 + I_2 e^{t/b}).$$
 (18)

Eintragen dieses Ergebnisses in Gl. (17) und Integration über  $\beta$  führt zu

$$\int_{x=0}^{W} a'(x,t) dx = K (F_H - F_V) (I_2 - I_1) / (I_1 - I_2 + I_2 e^{t/b}).$$
 (19)

Mit Hilfe von Gl. (11) läßt sich hieraus  $\alpha(t)$  bestimmen, wenn Gl. (19) über die Zeit integriert wird. Die Integralgrenzen sind dann  $t_1=0$ ,  $t_2=t$ . Man erhält

$$\begin{split} \alpha(t)_{\text{inst.}} &= (d \, \alpha/dt)_{\text{st.}} \cdot t - \frac{2}{D} K \left( F_{V} - F_{H} \right) \left[ - \left( t - t_{0} \right) + b \ln \left( 1 - I_{2} / I_{1} + I_{2} / I_{1} \cdot e^{(t - t_{0}) / b} \right) \right] E_{0} \left( t - t_{0} \right) . \end{aligned}$$
 (20)

 $t_0$  ist hierin der Zeitpunkt, in dem die Intensität  $I_1$  auf die Intensität  $I_2$  springt,  $E_0(t-t_0)$  die Einheitssprungfunktion. Sie besitzt den Wert null für  $t < t_0$  und eins für  $t \ge t_0$ . Gl. (20) gibt bis auf einen Proportionalitätsfaktor den theoretischen Verlauf für  $\alpha(t)$  als Folge eines Intensitätssprung-Programmes an. Wir haben dies in Abb. 11 mit den zweckmäßig gewählten numerischen Daten

$$(d\,\alpha/dt)_{\rm st.} = 7$$
 Grad/Minute,  $I_2/I_1 = 2^4,\ 2\,K\,(F_V-F_H)/D = 0.76$ 

aufgetragen. Man erkennt aus der Abbildung, daß die theoretisch ermittelte Inversionsphase — abgesehen von der Latenzzeit — alle charakteristischen Eigenschaften des experimentellen Verlaufes (siehe Abb. 5 A, B) besitzt. Der positive Phototropismus schlägt in einen negativen um, die Länge der Inversionsphase — gemessen durch  $\overline{\Delta t}$  — ist eine Funktion des Intensitätsverhältnisses  $I_2/I_1$ .

Den theoretischen Zusammenhang zwischen der Verschiebung  $\overline{A}t$  und dem Verhältnis der Intensitäten  $I_2/I_1$  erhält man in entsprechender Weise aus den Gleichungen (17) und (12). Das Zeitintegral in Gl. (12) konvergiert für  $t_2 \to \infty$  zu einem Grenzwert. Führt man die Integration aus und wählt die Zeitgrenzen  $t_1=0,\ t_2=\infty$ , so ergibt sich für  $\overline{A}t$ 

$$\overline{\Delta t} = - [K b (F_V - F_H)/G] \ln (I_2/I_1).$$
 (21a)

Unsere Messungen haben gezeigt, daß die Neigungsgeschwindigkeit  $(d\alpha/dt)_{\rm st.}$ —unter gleichen Reizbedingungen—von Versuchsobjekt zu Versuchsobjekt etwas variiert. Ein Sporangienträger, der besonders empfindlich auf einen stationären phototropischen Befehl reagiert, also ein bemerkenswert hohes  $(d\alpha/dt)_{\rm st.}$  besitzt, antwortet auch entsprechend empfindlich auf einen Sprungreiz. Es muß deshalb die Konstante K in Gl. (17) proportional zu  $(d\alpha/dt)_{\rm st.}$  sein. Die neue Proportionalitätskonstante bezeichnen wir mit  $\overline{K}$ . Berücksichtigt man den Wert von G in Gl. (16) und trägt dies in Gl. (21a) ein, so erhält man

$$\overline{\varDelta t} = \frac{2}{D} \overline{K} b \left( F_{V} - F_{H} \right) \cdot \ln \left( I_{2} / I_{1} \right). \quad (21 \, \mathrm{b})$$

Nach der Theorie ist  $\overline{At}$  also eine lineare Funktion des logarithmischen Intensitätsverhältnisses. Dies entspricht dem experimentell ermittelten Zusammenhang, der in Abb. 6 enthalten ist.

Der Zusammenhang zwischen  $\overline{At}$  und dem Intensitätsverhältnis  $I_2/I_1$  wurde im Abschnitt C bei bilateraler Bestrahlung geprüft. Das Verhältnis der Intensitäten, die die phototropische Reaktion einleiten, betrug r=1,85. Unter diesen Bedingungen sind die Steuergrößen  $i(\beta,t)-1$  nicht in allen Bereichen der WZ unabhängig vom Azimut  $\beta$ . Deshalb werden die, im Anhang ermittelten, Intensitätsverteilungsfunktionen  $L_V$ ,  $L_H$  zur Berechnung der Integrale über  $F_V$  und  $F_H$  in Gl. (17) hereingezogen. Ermittelt

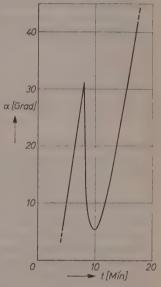


Abb. 11. Berechnete phototropische Reaktionskurve als Folge eines sprungförmigen Reizprogrammes. Näheres siehe Text

man  $\overline{\varDelta}t$  in ähnlicher Weise — wie weiter oben besprochen —, so ergibt sich

$$\overline{\Delta t} = \frac{2}{D} \overline{K} b \left( F_V - F_H \right) \cdot \ln \left( I_2 / I_1 \right) 
- \frac{2}{D} \overline{K} b \int_{F_H} \ln \frac{(r L_V + L_H) \left( L_V + r L_H I_2 / I_1 \right)}{(r L_H + L_V) \left( r L_V I_2 / I_1 + L_H \right)} d\beta.$$
(22)

Da  $L_H$  keine analytische Funktion von  $\beta$  ist, kann man dieses Integral nicht berechnen. Wir kennen jedoch  $L_H$  in graphischer Form (Abb. 13C im Anhang) und es ist deshalb möglich, seinen Wert als Funktion von  $I_2/I_1$  quantitativ zu bestimmen. Die an den Rändern des Bereiches  $F_H$  auftretenden Singularitäten bereiten einer Auswertung keine Schwie-

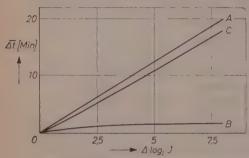


Abb. 12. Der theoretische Zusammenhang zwischen  $\overline{At}$  und  $\Delta \log_2 I$  (feste Adaptation) bei bilateraler Bestrahlung, Kurve C. Der entsprechende Zusammenhang bei unilateraler Bestrahlung, Kurve A. Kurve B gibt die Differenz A-C wieder

rigkeiten, da das Argument der In-Funktion für große Werte unabhängig von  $L_{\scriptscriptstyle H}$  wird. Abb. 12 enthält das Ergebnis dieser Auswertung. Kurve A gibt den theoretischen Zusammenhang zwischen  $\overline{\Delta t}$  und dem  $\log_2(I_2/I_1)$  im Fall unilateraler Beleuchtung wieder. Sie ist zu den experimentellen Ergebnissen normiert. Kurve B erhielten wir durch graphische Auswertung des Integrals in Gl. (22) als Funktion von  $I_2/I_1$ . Kurve C schließlich enthält den Zusammenhang bei bilateraler

Beleuchtung nach Gl. (22). Man erkennt, daß auch bei bilateraler Beleuchtung  $\overline{\Delta t}$  und  $I_2/I_1$  annähernd linear miteinander verknüpft sind. Kurve C verläuft jedoch ständig unterhalb von Kurve A.

Das zugehörige Experiment enthält Abb. 7. Der Zusammenhang zwischen  $\overline{\Delta t}$  und  $\log_2(I_2/I_1)$  ist — entsprechend der theoretischen Forderung — annähernd linear. Vergleicht man jedoch diese Messung mit der bei unilateraler Beleuchtung (Abb. 6), so zeigt sich: Im mittleren Variationsbereich liegt diese Messung unterhalb der bei unilateraler Beleuchtung durchgeführten. Das entspricht der theoretischen Voraussage qualitativ. Quantitativ ist jedoch der Unterschied in den experimentellen Kurven um ca. einen Faktor zwei größer als es der theoretischen Voraussage entspricht. Man hat zu bedenken, daß der

Verlauf von Kurve C wesentlich von dem Flächenverhältnis  $F_H/(F_v-F_H)$  abhängt. Mit wachsendem  $F_H$  sinkt Kurve C rapide gegenüber Kurve A ab. Wir sind der Ansicht, daß in Wirklichkeit ein größeres effektives  $F_H$  auf der Zellwandung des Sporangienträgers vorliegt, als es dem theoretischen Wert entspricht. Dafür spricht nämlich die Tatsache, daß das Protoplasma keine optisch homogene Flüssigkeit ist und deshalb sicherlich ein Teil des Lichtes gestreut wird. Das bedeutet, daß von der intensiven Beleuchtung der Fläche  $F_H$  ein gewisser Teil auch die Flächensegmente  $F_V-F_H$  trifft.  $F_H$  wird dadurch im Effekt vergrößert.

Zum Abschluß des experimentellen Teiles wurde darauf hingewiesen, daß bei den Experimenten mit bilateraler Bestrahlung die Neigungsgeschwindigkeit des Sporangienträgers vor bzw. nach der Inversionsphase sich um etwa 25% unterscheiden. Dies führt jedoch zu einem vernachlässigbar kleinen Fehler in der theoretischen Auswertung, da in dieser nicht die Steilheit der Reaktionskurve, sondern die Flächen, die von den Reaktionskurven und der Zeitachse gebildet werden, eingehen. Der entwickelte Formalismus ist daher auch in diesem Fall anwendbar.

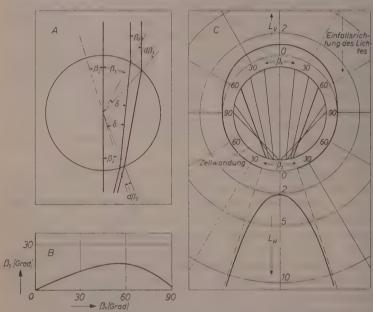
Die Anwendung der Theorie der Lichtwachstumsreaktion auf die Meßergebnisse hat also gezeigt, daß man die phototropische Inversion befriedigend deuten kann. Dabei wurde vorausgesetzt, daß schon Teilbereiche der WZ autonom im Sinne des Mechanismus der Wachstumsreaktionen arbeiten. Darüber hinaus wurde die Koordination von Wachstumsbefehlen, die zur Aufrechterhaltung der schlauchartigen Form des Sporangienträgers notwendig ist, implizit in die Theorie eingeführt. Problematisch ist noch die Drehung des Wandmaterials der WZ um die Achse des Sporangienträgers. Denn dies könnte dazu führen, daß mindestens ein Teil der Wachstumsbefehle azimutal verlagert wird. Dies ist aber offenbar nicht der Fall. Eine Klärung dieser Frage soll in einer späteren Arbeit erfolgen.

Die Autoren wünschen Herrn Dipl.-Phys. Hans Wenking für seinen Rat bezüglich der Dimensionierung von Optiken der Versuchsapparatur herzlich zu danken.

### Anhang

## Berechnung der Lichtintensitätsverteilung an der Oberfläche der Wachstumszone

Die WZ des Sporangienträgers von Phycomyces besitzt die optischen Eigenschaften einer Zylinderlinse. Der Brechungsindex von Protoplasma und Primärzellwand ist nach Castle<sup>12</sup> (1933) n=1,38. Der Strahlengang in der WZ



Abb, 13. Die optischen Verhältnisse in der WZ von Phycomyces.

A. Der Verlauf zweier Strahlen in der WZ.

B. Der Zusammenhang von  $\beta_2$  und  $\beta_1.$  C. Strahlengang und Intensitätsverteilung

ist eindeutig bestimmt, wenn man einen senkrechten Schnitt durch die Zone betrachtet (ebenes Problem).

Wird eine Versuchspflanze mit parallelem Licht einseitig beleuchtet, so bildet sich auf der dem Licht zugewandten Zellseite eine Intensitätsverteilung aus, die zu dem Cosinus des Winkels  $\beta_1$  proportional ist, siehe Abb. 13 A. Ein Lichtstrahl, der auf einen Zellwandpunkt, charakterisiert durch  $\beta_1$ , auftrifft, erleidet dort eine Teilreflektion und eine Brechung um den Winkel  $\delta$  gegenüber dem Einfallslot. Da der Strahl in ein optisch dichteres Medium eintritt, ist

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> E. S. Castle, The physical basis of the positive phototropism of Phycomyces. J. Gen. Physiol. 17. (1933) 41—62.

 $\delta < \beta_1$ . Dieser Lichtstrahl durchläuft das Protoplasma und durchdringt die vom Licht abgewandte Zellseite in einem Punkt, der durch  $\beta_2$  charakterisiert wird.

Aus geometrischen Gründen ist stets

$$\beta_1 + \beta_2 = 2 \delta. \tag{A1}$$

Beim Austreten des Lichtstrahles aus der Zellwand wird er vom Lot weggebrochen. Ein Teil der Strahlung wird auch beim Austritt aus der Zelle reflektiert. Wir werden diesen Anteil jedoch im folgenden vernachlässigen.

In Abb. 13 A ist der Strahlengang an Vorder- (Verteilung  $L_V$ ) und Hinterseite (Verteilung  $L_H$ ) des Sporangienträgers dargestellt. Man kann der Abbildung entnehmen

$$L_V = \cos \beta_1$$
 Vorderseite (dem Licht zugewandt) (A 2a)

$$L_H = \cos \delta (d\beta_1/d\beta_2)$$
 Hinterseite (vom Licht abgewandt). (A 2b)

Die Bestimmung von  $L_H$  als Funktion von  $\beta_2$  verlangt, daß man zwei Gleichungen zwischen  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  und  $\delta$  herstellt. Eine dieser Beziehungen ist Gl. (A 1), eine zweite erhält man durch das Brechungsgesetz. Es ist

$$\sin \beta_1/\sin \delta = n. \tag{A 3}$$

Also

$$d\beta_1/d\beta_2 = 1/(2 d\delta/d\beta_1 - 1)$$
, (A 4)

wenn man Gl. (A 1) zu Hilfe nimmt. Außerdem erhält man, entsprechend Gl. (A 3)

$$d\,\delta/d\,\beta_1 = \cos\beta_1/n\cos\delta = \frac{\cos\beta_1}{\sqrt{n^2 - \sin^2\beta_1}}\,. \tag{A 5}$$

Drückt man  $\delta$  in Gl. (A 2b) noch durch Gl. (A 3) aus, so erhält man schließlich für die Intensitätsverteilung  $L_H$ 

$$L_{H} = \frac{(n^2 - \sin^2 eta_1)/n}{2\cos eta_1 - \sqrt{n^2 - \sin^2 eta_1}}$$
 (A 6)

Um zu der gesuchten Abhängigkeit von  $\beta_2$  zu gelangen, muß  $\beta_1$  als eine Funktion von  $\beta_2$  ausgedrückt werden. Aus den Gl. (A 1) und (A 3) erhält man

$$eta_1 + eta_2 = 2 \arcsin\left(rac{\sineta_1}{n}
ight).$$
 (A 7)

Da Gl. (A 7) transzendent ist, müssen wir einen numerischen Zusammenhang zwischen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  suchen. Dieser ist in Abb. 13 B enthalten. Damit ist  $L_H$  als Funktion von  $\beta_2$  gegeben.

Wie man aus Abb. 13 C erkennt, wird nur ein Teil der vom Licht abgewandten Seite der WZ ausgeleuchtet. Streng genommen gibt es also ein  $\beta_{2\,\mathrm{max}}$ , das diejenigen Punkte charakterisiert, auf die gerade noch ein Lichtstrahl trifft. Alle anderen Punkte der Zellwandung, also solche die durch  $90^\circ \ge \beta_2 > \beta_{2\,\mathrm{max}}$  charakterisiert sind, erhalten kein Licht, wenn man von Mehrfachreflektion und Streuung absieht.  $\beta_{2\,\mathrm{max}}$  bestimmt sich in unserem Fall zu  $\beta_{2\,\mathrm{max}} = 17.85^\circ$ . Der zu  $\beta_{2\,\mathrm{max}}$  führende Grenzlichtstrahl liegt bei  $\beta_{1\,\mathrm{Grenz}} = 56.70^\circ$ . Damit ist das Verhältnis von beleuchteter Hinterseite zu beleuchteter Vorderseite der WZ

gegeben. Es beträgt  $F_H/F_V=0$ ,2. Also nur ein Fünftel der vom Licht abgewand ten Zellseite erhält Lichtstrahlung.

Zur Berechnung der Intensitätsverteilung an Vorder- und Hinterseite de Zellwandung hat man noch die reflektierte Strahlung abzuziehen. Dieser Strahlungsanteil ist durch das Fresnelsche Gesetz gegeben

$$I_{\rm reflekt.} = I^2 \left[ \frac{1}{2} \frac{\sin^2{(\beta_1 - \delta)}}{\sin^2{(\beta_1 + \delta)}} + \frac{\tan^2{(\beta_1 - \delta)}}{\tan^2{(\beta_1 + \delta)}} \right]. \tag{A}$$

Aus den Gl. (A 2a), (A 6) und (A 8) erhält man nun die — in Abb. 13 C auf getragene — Intensitätsverteilung. Bemerkenswert an der Verteilung  $L_H$  ist daß die Intensität pro differentielles Flächenelement an der Stelle  $\beta_{2\,\mathrm{max}}$  unend lich wird.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen

# Blitzlichtelektrische Leitung in organischen Lösungen<sup>1</sup>

Von

H. RÜPPEL und H. T. WITT

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 1. 58)

Es wird eine Methode beschrieben, mit der man in photochemischen Reaktionen kurzlebige geladene Primärprodukte (Ionen, Elektronen) nachweisen kann. Die photochemische Reaktion wird in einem elektrischen Feld (≈ 1000 V/cm) mit Blitzlicht angeregt. Die erzeugten Ladungen werden durch den im elektrischen Feld auftretenden Stromstoß gemessen. Auf diese Weise konnten in Hexan die sehr kurzlebigen Radikalionen von Triphenylamin und anderen Stoffen nachgewiesen werden.

#### **Einleitung**

Lichtelektrische Leitung kommt zustande, wenn bei Lichtabsorption in Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern zusätzliche bewegliche Ladungsträger erzeugt werden, die die Leitfähigkeit gegenüber der Dunkelleitfähigkeit erhöhen. — Der Mechanismus der lichtelektrischen Leitung ist vor allem in Festkörpern eingehend untersucht worden.

In einer Reihe von Arbeiten wurde die lichtelektrische Leitung in Flüssigkeiten und Gasen zum Nachweis von photochemisch gebildeten Ladungsträgern (Elektronen, Ionen) benutzt<sup>2,3</sup>.

In der vorliegenden Arbeit werden in organischen Lösungen photochemisch gebildete Ladungsträger lichtelektrisch nachgewiesen, die wegen geringer Quantenausbeute oder extrem kleiner Lebensdauer in sokleinen Konzentrationen vorliegen, daß sie bisher weder optisch noch elektrisch beobachtet werden konnten. Dazu wurde eine sehr empfindliche lichtelektrische Meßanordnung entwickelt. In der verwendeten

 $<sup>^{\</sup>rm l}$  Auszugsweise vorgetragen auf der Bunsentagung in Kiel am 31. 5. 1957 von H. T. Witt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zum Beispiel M. Vollmer, Ann. IV 40 (1913) 775 und

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> K. WATANABE, F. F. MARMO und E. C. Y. Jun, Physical Rev. 91 (1953) 1155.

Versuchsanordnung wurde die photochemische Reaktion anstelle der üblichen Gleichlichtanregung mit Blitzlicht angeregt (Blitzlichtelektrische Leitung). Dieses hat folgende Vorteile: Mit der Blitzlampe erreicht man eine relativ hohe Strahlungsstärke vor allem in dem photochemisch interessierenden ultravioletten Spektralbereich 4. Damit kann man eine kurzzeitige und relativ große Leitfähigkeitsänderung erzeugen. Diese Leitfähigkeitsänderung läßt sich meßtechnisch sehr einfach als Stromstoß über einen Impulsverstärker nachweisen.

Unumgänglich wird die Anregung mit Blitzlicht, wenn man sehr schnelle photochemische Reaktionsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit lichtelektrisch untersuchen will. In diesem Fall muß die Blitzlichtdauer kurz gegenüber der Reaktionsdauer sein. Solche Messungen wurden in der vorliegenden Arbeit noch nicht ausgeführt; die vorliegenden Untersuchungen dienen als Vorbereitung dazu<sup>5</sup>.

Im 1. Teil dieser Arbeit wird über die Versuchsmethode berichtet. Im 2. Teil erfolgt eine Anwendung des Verfahrens auf den Nachweis von photochemisch gebildeten Radikalionen des Triphenylamins und anderer Stoffe. Im 3. Teil werden experimentelle Einzelheiten beschrieben.

#### 1. Versuchsmethode

#### a) Meßanordnung

Für die Meßanordnung in Flüssigkeiten ergibt sich ein ähnlicher Aufbau wie er für Gase bei Ionisationskammern <sup>10</sup> oder für Festkörper bei Kristallzählern <sup>11,12</sup> verwendet wird (Abb. 1).

Zwischen den Elektroden einer rechteckigen Quarzküvette K (Abb. 1 und Abb. 2) befindet sich die Lösung des zu untersuchenden photochemisch aktiven Stoffes. Als Lösungsmittel dient eine elektrisch praktisch nicht leitende [Leitfähigkeit  $< 10^{-18} \; (\Omega \; \mathrm{cm})^{-1}$ ], optisch bis

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> G. PORTER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 200 (1950) 284.

 $<sup>^5</sup>$ Über Messung von schnellen photochemischen Reaktionen mit Hilfe optischer Meßmethoden (Blitzlichtspektroskopie, Blitzlichtphotometrie) siehe  $^6$ , 7, 8, 9

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> R. G. W. Norrich und G. Porter, Discuss. Faraday Soc. 17 (1954) 316.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> N. DAVIDSON, R. MARSHALL, A. E. LARSH und T. CARRINGTON, J. chem. Physics 19 (1951) 1311.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> R. Livingston und V. A. Ryan, J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 2176.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge 14, 1/2, S. 127 (1958).

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> J. SCHINTELMEISTER, Die Elektronenröhre als physikalisches Meßgerät. Wien: Springer-Verlag 1943; IV. Abschnitt.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> P. J. VAN HEERDEN, Diss. Utrecht 1945.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> H. T. Witt, Z. Physik **128** (1950) 442.

210 m $\mu$  durchlässige und photochemisch bis 200 m $\mu$  indifferente Flüssigkeit (z. B. Hexan). Die eine Elektrode der Quarzküvette ist ohne Ableitungswiderstand mit dem Gitter der Vorverstärkerröhre eines Impulsverstärkers verbunden. Die andere Elektrode ist an den Pluspol eines sehr gut isolierenden Hochspannungskondensators (0,25  $\mu$  F) angeschlossen, der von einem Hochspannungsgerät bis zu 5 kV aufgeladen werden kann.

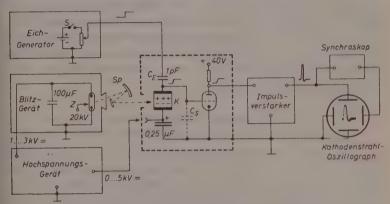


Abb. 1. Blockschema der Meßanordnung. S Quecksilberschalter, Z Zündgerät, Sp Hohlspiegelsystem,  $C_{g}$  Eichkondensator, K Quarzküvette mit Elektroden,  $C_{g}$  effektive Gitterkapazität. Einzelheiten im Text

Das Blitzlicht wird in einer Elektronenblitzlampe aus Quarz durch die Entladung eines auf 0,9—2,5 kV aufgeladenen Kondensators (100  $\mu$  F) erzeugt. Die Entladung wird durch einen Zündimpuls von etwa 20 kV ausgelöst. Das Blitzlicht gelangt über ein Hohlspiegelsystem (Sp) in die Quarzküvette und wird in der Lösung zwischen den Elektroden absorbiert. Die in der photochemischen Reaktion gebildeten Ladungsträger bewegen sich während ihrer Lebensdauer  $\tau$  im elektrischen Feld & und erzeugen dadurch am Gittereingang einen Stromstoß Q, der über den Impulsverstärker auf einem Oszillographen angezeigt wird. Die Ablenkung des Elektronenstrahls wird im Impulsoszillographen mit dem Meßimpuls synchronisiert. Der Impulsverstärker ist so gebaut, daß das Maximum des Meßimpulses dem Stromstoß Q proportional ist. Die Stromstoßempfindlichkeit der Meßanordnung wird mit einem Eichgenerator über einen Eichkondensator  $C_E$  bestimmt.

Die untere Meßgrenze ist erreicht, wenn die Größe der StromstößeQ vergleichbar wird mit den unumgänglichen statistischen Stromschwankungen der Meßanordnung (siehe Teil 3). Die Meßgrenze beträgt bei der hier beschriebenen Apparatur  $8 \cdot 10^{-16}$  Asec ( $\approx 5000$  Elementarladungen).

Durch die Verwendung der Blitzlampe treten zusätzliche nichtstatistische Störungen auf, die die Meßgenauigkeit verringern. Solche Störungen werden verursacht durch die mit dem Elektronenblitz verbundene Knallwelle sowie durch das elektromagnetische Feld des Zündfunkens. Außerdem erzeugt das Blitzlicht einen Photoeffekt an den Elektroden. Die experimentellen Schwierigkeiten der Methode bestehen darin, diese Störungen klein zu halten gegenüber den zu messenden Stromstößen (s. Teil 3).

# b) Grundsätzliche Vorgänge bei der blitzlichtelektrischen Leitung

Erzeugt man zwischen den Elektroden der Quarzküvette (siehe Abb. 2) an der Stelle x im Bereich  $\Delta x$  mit einem Lichtblitz  $N_0$  einwertige Ionenpaare mit der Lebensdauer  $\tau$  und mit den Beweglichkeiten  $v_+$  bzw.  $v_-$ , so wandern die positiven Ionen während der Zeit  $\tau$  im elektrischen Feld das Stück  $s_+ = v_+ \cdot \mathfrak{E} \cdot \tau$  in Richtung auf die Kathode und die negativen Ionen das Stück  $s_- = v_- \cdot \mathfrak{E} \cdot \tau$  in Richtung auf die Anode. Nach den Gesetzen der Elektrostatik wird dadurch auf den Elektroden der Stromstoß

$$Q = e \cdot N_0 \cdot \frac{s_+ + s_-}{l} = \frac{e \cdot N_0 \cdot (v_+ + v_-) \cdot \mathfrak{E} \cdot \tau}{l} \tag{1}$$

influenziert. (l =Elektrodenabstand, e =Elementarladung).

Die Beziehung (1) gilt nur, solange  $s_+ \ll l-x$  und  $s_- \ll x$  ist. Wird sowohl  $s_+$  wie  $s_- \gg l$ , so durchlaufen praktisch alle Ionen den Weg bis zur Elektrode und liefern unabhängig von der Feldstärke den Stromstoß (Gesamtladung)  $Q = e \cdot N_0$ . Zwischen beiden Grenzfällen wird der Stromstoß auf den Elektroden durch eine in  $\mathfrak E$  nicht mehr lineare Beziehung beschrieben.

Im allgemeinen Fall  $-s_+$ ,  $s_-$  beliebig - gilt für die Abhängigkeit des Stromstoßes von der Feldstärke bei Ionen-Einfang nach einer Reaktion 1. Ordnung

$$Q \, = \, \frac{e \cdot N_o}{l} \cdot \left[ s_+ \cdot \left( 1 - e^{-\frac{(l-x)}{s_+}} \right) + s_- \cdot \left( 1 - e^{-\frac{x}{s_-}} \right) \right].$$

Diese Beziehung wurde für lichtelektrische Vorgänge an Festkörpern zuerst von K. Hecht $^{13}$  angegeben.

In den hier behandelten Beispielen ist die Bedingung für die Gültigkeit der Gleichung (1)

$$s_+ + s_- = (v_+ + v_-) \cdot \mathfrak{E} \cdot \tau \ll l$$
 erfüllt.

Die Lebensdauer  $\tau$  der gebildeten Ionen ist davon abhängig, auf welche Weise die Ionen wieder aus der Lösung verschwinden.

Erfolgt dies z. B. durch eine Rekombination der Ionen, so liegt eine Reaktion II. Ordnung vor. Für die Änderung des momentanen Bestandes N(t) an Photoionenpaaren im Bereich  $\Delta x$  (siehe Abb. 2) erhält man:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_{\mathbf{II}} \cdot N^2(t) + n(t) \tag{2}$$

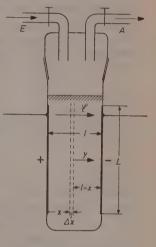
 $k_{II}=$  Geschwindigkeitskonstante, n(t)= Zahl der im Bereich  $\Delta x$  pro Sekunde gebildeten einwertigen Ionenpaare.

- a) Die Änderung der Photoionenkonzentration infolge von Ionenauswanderung aus dem Bereich \( \Delta x \) wird vernachl\( \text{assign} t \).
- b) n(t) wird räumlich konstant angenommen.
- c) Für den zeitlichen Verlauf von n(t) soll näherungsweise gelten:

$$n(t) = n_0$$
 für  $o \leqslant t \leqslant \tau_B$ ,  
 $n(t) = 0$  für  $t < 0$  und  $\tau_B < t$ .

Unter diesen Voraussetzungen ergibt die Lösung der Differentialgleichung (2):

$$\begin{split} N(t) &= \sqrt{\frac{n_0}{k_{\rm II}}} \tan h \left( \sqrt{n_0 k_{\rm II}} \cdot t \right) \text{ für } 0 \leq t \leq \tau_B \\ N(t) &= \frac{\sqrt{\frac{n_0}{k_{\rm II}}} \tan h \left( \sqrt{n_0 k_{\rm II}} \cdot \tau_B \right)}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}} \cdot \left[ \tan h \left( \sqrt{n_0 k_{\rm II}} \cdot \tau_B \right) \right] \left( t - \tau_B \right) + 1} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \tau_B \right] \left( t - \tau_B \right) + 1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right] \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{n_0 k_{\rm II}}} \right]$$



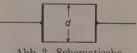


Abb. 2. Schematische Darstellung der Quarzküvette. E Stickstoff-Einlaß, A Hahn zur Pumpe, l=23 mm, d=17 mm, L=60 mm  $\mathfrak{E}$ : elektrische Feldstärke

Während der Blitzdauer  $\tau_B$  liegt ein stationärer Bestand  $\sqrt{n_0/k_{11}} = n_0 \cdot 1/\sqrt{n_0 \cdot k_{11}}$  an Ionenpaaren vor, wenn  $\tau_B$  viel größer ist als die Lebensdauer  $\tau_{11} = 1/\sqrt{n_0 \cdot k_{11}}$  der Ionenpaare<sup>14</sup>. In diesem Falle fließt

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> K. Hecht, Z. Physik 77 (1932) 235.

 $<sup>^{14}</sup>$ Es läßt sich abschätzen, daß diese Voraussetzung bei den untersuchten Stoffen und bei der verwendeten Blitzdauer von  $\approx 10^{-4}$ sec für Quantenausbeuten zwischen  $10^{-3}$  und 1 erfüllt ist.

in der Zeit  $\tau_B$  ein lichtelektrischer Strom  $I = e \cdot 1$   $\overline{n_0/k_{\rm H}} \cdot (v_+v_+) \cdot \mathfrak{E}/l$ , der auf den Elektroden den Stromstoß

$$Q = e \cdot \sqrt{\frac{n_0}{k_{\rm H}}} \cdot \frac{(v_+ + v_-) \cdot \mathfrak{E}}{l} \cdot \tau_B = \frac{e \cdot N_0 \cdot (v_+ + v_-) \cdot \mathfrak{E} \cdot \tau_{\rm IR}}{l} \tag{4}$$

erzeugt  $(n_0 \cdot \tau_B = N_0)$ . In diesem Falle ist der Stromstoß Q proportional zu  $| n_0 \rangle$  und damit proportional zur Wurzel aus der Bestrahlungsstärke des Lichtblitzes.  $\tau_{\text{II}} = 1 / | n_0 k_{\text{II}}$  ist abhängig von  $n_0$ .

Für eine Einfangreaktion I. Ordnung (Überschuß an Fremdionen) erhält man unter entsprechenden Voraussetzungen für N(t) die Differentialgleichung  $dN(t)/dt = -k_{\rm I} \cdot N(t) + n(t)$ . Hieraus berechnet man analog zu obiger Rechnung einen Stromstoß

$$Q = e \cdot \frac{n_0}{k_{\rm I}} \cdot \frac{(v_+ - v_-) \cdot \mathfrak{F}}{l} \cdot \tau_{\scriptscriptstyle B} = \frac{e \cdot N_0 \cdot (v_+ - v_-) \cdot \mathfrak{F} \cdot \tau_{\rm I}}{l}. \tag{5}$$

In diesem Falle ist der Stromstoß Q proportional zu  $n_0$  und damit proportional der Bestrahlungsstärke des Lichtblitzes.  $\tau_1 = 1/k_{\rm I}$  ist unabhängig von  $n_0$ .

#### c) Meßempfindlichkeit

Die Messung der Stromstöße Q liefert nach Gleichung (1) eine Aussage über das Produkt  $N_0 \cdot \tau$  ( $N_0 = \text{Zahl}$  der Ionisationen pro Blitz). Die übrigen Größen sind als Versuchsparameter vorgegeben:  $\mathfrak{E} \approx 10^3 \text{V/cm}$ ,  $l \approx 1$  cm; für die durchschnittliche Beweglichkeit von organischen Ionen in organischen Lösungen wird  $(v_+ + v_-) \approx 10^{-4} \cdot \text{cm}^2/(\text{Vsec})$  angenommen. Setzt man für Q den oben für die Apparatur als untere Meßgrenze angegebenen Wert von  $8 \cdot 10^{-16}$  Asec ein, so ergibt sich aus Gl.  $1: N_0 \cdot \tau \approx 5 \cdot 10^3 \cdot l/(v_+ + v_-) \cdot \mathfrak{E} \approx 5 \cdot 10^4$  sec. Damit läßt sich angeben, bei welchen Extremwerten von  $N_0$  und  $\tau$  mit der hier beschriebenen Meßanordnung noch eine Ionisation nachgewiesen werden kann. Einige Werte sind in untenstehender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1

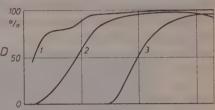
Pro Blitz na Ione	bei einer Lebensdauer		
$N_0$ [1]	$N_0/N_L^*$ [Mol]	·τ [sec]	
5 · 10 <sup>5</sup> 5 · 10 <sup>10</sup>	10-18	10-1	
$5 \cdot 10^{16}$	10-13	10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-12</sup>	

<sup>\*</sup>  $N_{\scriptscriptstyle L} = {
m Loschmidtsche} \ {
m Zahl}$ 

#### 2. Photoionisation von Triphenylamin und anderen Stoffen

Lewis und Lipkin<sup>15</sup> haben am Triphenylamin und einer Reihe ähnlicher Stoffe den optischen Nachweis erbracht, daß diese Verbindungen durch intensive Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ionisierbar sind. Es erfolgt eine Spaltung der Verbindung in ein Radikalion

und ein Elektron. Radikalionen sind im allgemeinen nicht stabil und setzen sich rasch weiter um. Bis auf Ausnahmen, wie D 50 z.B. das Wursters-Blau-Kation, sind die Radikalionen so kurzlebig, daß sie gewöhnlich nicht nachweisbar sind. Aus diesem Grunde haben LEWIS und LIP-KIN die Versuche in festen Lösungen 16 bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgeführt. Dadurch kann eine Rück-bzw. Weiterreaktion der Radikale verhindert werden. Das abgespaltene Elektron wird in der eingefrorenen Lösung eingefangen. Die entstandenen Radikalionen konnten durch neue Absorptionsbanden nachgewiesen werden, die meist im sichtbaren Spektralbereich liegen. Beim Auftauen der Lösung erfolgt eine sehr schnelle Rekombination, die am plötzlichen Verschwinden der Farbe zu erkennen ist.



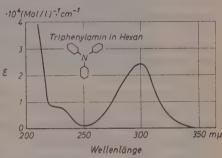


Abb. 3. Oberes Bild: Mittlere Durchlässigkeit D der mit Hexan gefüllten Quarzküvette in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Kurve 1: ohne zusätzliches Filter, Kurve 2: mit UG 5-Filter, Dicke 1 mm, Kurve 3: mit BG 3-Filter, Dicke 1 mm. Unteres Bild: Molarer dekadischer Extinktionsskoeffizient  $\varepsilon$  von Triphenylamin in Hexan, in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Ein direkter elektrischer Nachweis dafür, daß die bei der Bestrahlung gebildeten farbigen Reaktions-Produkte Ionen sind, liegt nicht vor. — Falls die photochemische Reaktion unabhängig vom Aggregatzustand auch in Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur erfolgt, so ist die Lebensdauer der Ionen in diesem Falle sehr klein. Mit der Empfindlichkeit

<sup>15</sup> G. N. Lewis und D. Lipkin, J. Amer. chem. Soc. 64 (1942) 2801.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Gemische aus Äther, Isopentan und Alkohol (EPA)<sup>15</sup>.

der hier beschriebenen Meßanordnung (s. Tab. 1) müßte es aber möglich sein, auch in Flüssigkeiten die geladenen Photoprodukte nachzuweisen <sup>17</sup>. Aus diesem Grunde wurde in einer ersten Anwendung der Methode versucht, die durch Lewis aufgefundene Photoionisation mit Hilfe der oben beschriebenen blitzlichtelektrischen Leitung bei Zimmertemperatur in Flüssigkeiten nachzuweisen.

Als Lösungsmittel wurde gereinigtes Hexan verwendet, das eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt ( $< 10^{-18} \cdot (\varOmega \text{ cm})^{-1}$ )  $^{18}$  und bis etwa 210 m $\mu$  optisch durchlässig ist. Abb. 3 zeigt im oberen Teilbild, Kurve 1, die mittlere Durchlässigkeit der mit Hexan gefüllten Quarzküvette. Im unteren Teilbild ist das Absorptionsspektrum von Triphenylamin in Hexan dargestellt. Die photochemische Reaktion wurde zunächst mit ungefiltertem Blitzlicht angeregt. Das vorwiegend kontinuierliche Emissionsspektrum der Blitzlampe erstreckt sich bis etwa 200 m $\mu$ .

Bei Feldstärken von  $\approx 10^3$  V/cm wurden bei der Belichtung der Triphenylaminlösung Stromstöße in der Größenordnung von  $10^{-13}$  Asec beobachtet.

Um diese Stromstöße eindeutig einer Photoionisation am Triphenylamin zuordnen zu können, wurden die Stromstöße in Abhängigkeit von der Feldstärke, Wellenlänge, Konzentration sowie vom Sauerstoffgehalt der Lösung gemessen.

# a) Abhängigkeit der Stromstöße Q von der Feldstärke

Da nach den Versuchen von Lewis zu erwarten ist, daß die Lebensdauer  $\tau$  der Photoionen  $\ll$  1 Sekunde ist, ist  $(v_+ + v_-) \cdot \mathfrak{E} \cdot \tau \ll l$  (siehe oben). Daraus folgt nach Gl. 1, daß die Stromstöße Q der Feldstärke  $\mathfrak{E}$  proportional sein müssen.

Die Abhängigkeit der Stromstöße von der Feldstärke ist in Abb. 4 wiedergegeben. Die Stromstöße Q steigen — wie theoretisch zu erwarten — linear mit der Feldstärke an.

# b) Abhängigkeit der Stromstöße Q von der Wellenlänge des Blitzlichtes

Um eine qualitative Aussage darüber zu machen, in welcher Absorptionsbande des Triphenylamins die Photoionisation erfolgt, wurde

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Es wird angenommen, daß das abgespaltene Elektron in der Flüssigkeit während seiner Lebensdauer an Moleküle angelagert ist.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> G. Jaffé, Ann. IV 28 (1909) 236.

die Photoreaktion in drei verschiedenen Wellenlängenbereichen angeregt. Dazu wurden der Reihe nach neben dem natürlich vorgegebenen Filter 1 die Filter 2 (UG 5) und 3 (BG 3) verwendet, deren Durchlässigkeit ebenfalls im oberen Teilbild der Abb. 3 eingezeichnet ist. Die beobachteten Stromstöße verhalten sich wie 11:4:1. Dabei fällt der 3. Stromstoß in die Größenordnung der Störeffekte (siehe Teil 3). Danach ist die kurzwellige Absorptionsbande ( $<220~\mathrm{m}\mu$ ) und

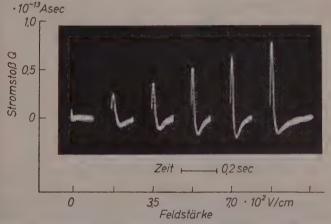


Abb. 4. Stromstöße Q in Abhängigkeit von der Feldstärke  $\mathfrak E$ . Die Stromstöße wurden durch Belichtung von Triphenylamin (in Hexan) mit Blitzlicht ausgelöst. Konzentration:  $1,4\cdot 10^{-5}$  Mol/l. Temperatur:  $20\,^{\circ}$ C. Elektrische Energie des Elektronenblitzes 180 Wsec. Ordinate und Abszisse beziehen sich auf eine Kurve, die die Maxima der Meßimpulse verbindet. Der zeitliche Verlauf der Meßimpulse wird in Teil 3 erläutert. Der Stromstoß bei  $\mathfrak E=0$  ist auf Störungen durch den Elektronenblitz zurückzuführen. (Siehe Teil 3)

nicht die langwellige an der Ionisation beteiligt. Ob die Nebenbande vor der kurzwelligen Absorptionsbande mit zur Ionisation beiträgt, ist durch diesen Versuch nicht zu entscheiden.

# c) Abhängigkeit der Stromstöße Q vom Sauerstoffgehalt der Lösung

Eine Reihe von photochemischen Reaktionen wird durch die Anwesenheit von kleinsten  $O_2$ -Mengen sehr empfindlich gestört. So ist der Nachweis der Triplettzustände von Farbstoffmolekülen 19 oder der

<sup>19</sup> G. PORTER und M. W. WINDSOR, Discuss. Faraday Soc. 20 (1954) 390

Nachweis von photochemischen Redoxreaktionen <sup>20</sup> oft nur unter Ausschluß von Sauerstoff möglich, da der Sauerstoff andernfalls in meist unbekannten Reaktionen mit den angeregten Molekülen reagiert.

Einen ganz ähnlichen Einfluß des Sauerstoffes beobachtet man bei der Photoionisation des Triphenylamins. Nach Abpumpen des

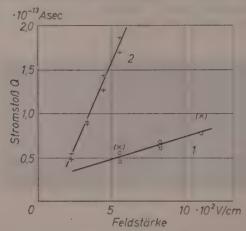


Abb. 5. Stromstöße Q in Abhängigkeit von der Feldstärke in sauerstofffreier und luftgesättigter Triphenylamin-Lösung. Die Stromstöße wurden durch Belichtung von Triphenylamin (in Hexan) mit Blitzlicht ausgelöst. Konzentration: 1,4 · 10<sup>-5</sup> Mol I. Elektrische Energie des Elektronenblitzes: 115 Wsec. Temperatur ≈ 15°C. Kurve 1: mit Luft gesättigte Lösung. Kurve 2:  $O_2$ -freie Lösung. — Eingeklammerte Meßpunkte (×): nach Belüftung der  $O_2$ -freien Lösung (2)

Sauerstoffes unter Stickstoffstrom erfolgt eine starke Vergrößerung der Stromstöße (Abb. 5). Der Vorgang ist reversibel. Nach Einlassen von Luft stellt sieh wieder die ursprüngliche Größe der Stromstöße ein. Unabhängig vom  $O_2$ -Gehalt der Lösung beobachtet man stets eine lineare Abhängigkeit der Stromstöße Q von der Feldstärke.

# d) Abhängigkeit der Stromstöße Q von der Konzentration des Triphenylamins

Die Abhängigkeit der Stromstöße von der Konzentration wird durch die Einfang-Reaktion bestimmt, mit der die Ionen wieder aus der Lösung verschwinden.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> A. A. Krasnovskij, Doklady AN SSSR T. **61** (1948) 91—1.

Unabhängig davon erwartet man bei sehr kleinen Konzentrationen einen Anstieg der Stromstöße mit zunehmender Konzentration. Bei höheren Konzentrationen müssen die Stromstöße von der Konzentration unabhängig werden. Eine entsprechende Abhängigkeit wurde beobachtet. Die Messungen sind in Abb. 6 wiedergegeben.

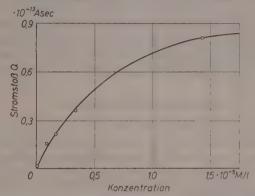


Abb. 6. Stromstöße Q in Abhängigkeit von der Konzentration des Triphenylamins (in Hexan). Die Stromstöße wurden durch Belichtung des Triphenylamins mit Blitzlicht ausgelöscht. Feldstärke  $\mathfrak{E}=8,7\cdot10^2\,\mathrm{V/cm}$ . Elektrische Energie des Elektronenblitzes 180 Wsec. Temperatur: 20°C. Die Meßpunkte sind Mittelwerte mehrerer Einzelmessungen

# e) Untersuchungen an anderen Stoffen

Lewis und Lipkin haben außer am Triphenylamin auch an einer Anzahl anderer Stoffe, z. B. am *Diphenylamin* und am *Tetramethylparaphenylendiamin*, eine Photoionisation optisch nachweisen können. Die Ionisation konnte auch an diesen Stoffen in Hexan bei 20 °C durch den Nachweis entsprechender Stromstöße bestätigt werden.

Benzol gibt bei Anregung im ultravioletten Wellenlängenbereich (>200m $\mu$ ) — wie erwartet — keinen Effekt. Chlorophyll b zeigt bei Anregung mit sichtbarem Licht (400—680 m $\mu$ ) ebenfalls keine Stromstöße. Dagegen sind bei Anregung von Chlorophyll b mit ultraviolettem Licht große Stromstöße (>  $10^{-13}$  Asec) zu beobachten. Dies steht in Übereinstimmung mit den Messungen von Kačan und Daïn, die mit einer ähnlichen Methode, wie sie von Lewis benutzt wurde, in festen Chlorophyll-Lösungen bei  $90^{\circ}$ K nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die Bildung eines Chlorophyll-Kations optisch nachgewiesen haben  $^{21}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> A. A. Kačan und B. Ja. Daïn, Doklady AN SSSR T. 80 (1951) 619-4.

Die Ergebnisse zeigen, daß man die von Lewis und anderen<sup>8,15,21</sup> in festen Lösungen *optisch* aufgefundenen Photoionisationen auch in Flüssigkeiten trotz extrem kleiner Lebensdauer der Reaktionsprodukte direkt *elektrisch* nachweisen kann.

Die Ergebnisse können durch weitere Messungen ergänzt werden. Durch Bestimmung der Quantenausbeute kann man  $N_0$  ermitteln [s. Gl. (1)]. Damit läßt sich aus der gemessenen Größe der Stromstöße Q nach (4l. (1) die Lebensdauer  $\tau$  der Ionen bestimmen. Weiterhin kann man aus der Abhängigkeit der Stromstöße von der Bestrahlungsstärke Aussagen über den Einfangmechanismus machen (s. Teil 1b).

# 3. Experimentelle Einzelheiten

## a) Störquellen

- 1. Während der Messung liegt an der einen Elektrode der Meßzelle gegen Erde eine Spannung bis zu 2,5 kV. Die Gegenelektrode ist direkt mit dem freien Gitter der Vorverstärkerröhre verbunden (siehe Abb. 1). Deshalb wirkt die Zelle als Kondensatormikrophon, an dem die Knallwelle des Elektronenblitzes einen Mikrophonieeffekt erzeugt.
- 2. Das Streulicht des Elektronenblitzes ruft an den Elektroden der Meßzelle einen  ${\it Photoeffekt}$ hervor.
- 3. Wegen der hohen Eingangsimpedanz bei freiem Gitter (siehe unten) ist der Meßkopf (Meßzelle und Vorverstärker) sehr empfindlich gegenüber elektromagnetischen Störungen, insbesondere gegenüber dem Zündfunken.

Die akustischen und elektromagnetischen Störungen lassen sich durch Watteauspolsterung der aus 3 mm Eisenblech angefertigten Gehäuse und durch
"schwimmende" Aufstellung der Apparatur auf Mipolamblöcken unterdrücken.
Der Photoeffekt läßt sich nicht völlig vermeiden. Da der Effekt aber praktisch
unabhängig vom elektrischen Feld ist und die Elektroden unter der Lichteinwirkung einzeln einen ungleich großen, aber entgegengesetzten Störimpuls liefern,
konnte der Photoeffekt durch unsymmetrische Abblendung der Elektroden herabgesetzt werden. Außerdem ließ sich der Effekt durch intensive Vorbelichtung
(Serie von Lichtblitzen) verkleinern.

# b) Meßzelle

Die Unterdrückung des Mikrophonieeffektes erfordert eine sehr stabile Ausführung der Meßzelle. Die rechteckige Quarzküvette (Abb. 2) ist aus einem Stück geschmolzen. Die Elektroden bestehen aus einer eingebrannten Goldschicht, die galvanisch auf 10  $\mu$  verdickt und zum Schutz mit einer Rhodiumschicht überzogen ist. Die Elektrodenzuführung erfolgt direkt durch das Quarz. So können Zuführung und Elektroden von Flüssigkeit überdeckt werden. Auf diese Weise

werden Gasentladungen im Raum über der Flüssigkeit vermieden. Die recht schwierige Herstellung der Küvette hat die Firma Haereus, Hanau, übernommen.

## c) Blitzlichtquelle

Die Quarzblitzlampe (Elektrodenabstand 12 cm, Rohrinnendurchmesser 6 mm) besitzt bei der zulässigen Höchstspannung von 2,5 kV eine Maximalleistung von 480 Wsec. Bei 200 Wsec beträgt die mittlere Dauer der Lichtemission im ultravioletten Spektralbereich  $\approx 10^{-4}$  sec. Die Blitzlampe (SF/E. 12) wurde von der Firma Siemens & Brothers, London, angefertigt.

# d) Impulsverstärkung

Als Vorverstärkerröhre dient eine besonders rauscharme Pentode (EF 95), die unterheizt aus Batterien betrieben wird. Das Steuergitter ist ohne Gitterableitwiderstand mit der Gegenelektrode der Meßzelle verbunden. Dadurch ergibt sich eine so große Eingangszeitkonstante ( $\tau_e > 10^{-2}\,\mathrm{sec}$ ), daß am Gitter alle während der Blitzdauer ( $6\cdot 10^{-5} - 3\cdot 10^{-3}\,\mathrm{sec}$ ) influenzierten Ladungen ohne Ableitungsverluste gesammelt werden können.

Der dreistufige *Impulsverstärker* (3  $\times$  EF 42) hat an der 1. und 2. Stufe eine *RC*-Kopplungszeitkonstante von 5 msec. An der 3. Stufe beträgt diese Zeitkonstante 50 msec (Bandbreite 35 Hz - 40 kHz)<sup>22</sup>.

Durch den Impulsverstärker wird der zeitliche Verlauf des Mcßimpulses bestimmt (siehe Abb. 4).

Das Maximum des Meßimpulses entspricht der während der Blitzdauer auf dem Gitter der Vorverstärkerröhre gesammelten Ladung Q. Die Kopplungszeitkonstante an der 1. Stufe des Hauptverstärkers verursacht den exponentiellen Abfall des Impulses. Bei der Übertragung des so geformten Impulses durch das Kopplungsglied der 2. Stufe lädt sich dessen Koppelkondensator wegen der gleichen Zeitkonstanten bereits merklich auf. Das Gitter kann daher erst dann sein Ruhepotential wieder annehmen, wenn diese Ladung entsprechend

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Die Kopplungszeitkonstante von 5 msec wurde gewählt, um Vorgänge bei extrem hoher Blitzenergie mit Blitzzeiten bis zu 3 msec übertragen zu können. Die Verwendung von zwei gleichen Kopplungszeitkonstanten ermöglicht bei periodischer Blitzlichtanregung (100—200 Hz) eine Trennung der aufeinanderfolgenden Impulse. Das relativ breite Verstärkerband dient zur Beobachtung kurzzeitiger Vorgänge.

der Zeitkonstante abgeflossen ist. Auf diese Weise kommt der zeitliche Verlauf des Impulses unterhalb der Nullinie zustande (siehe Abb. 4).

Die absolute untere  $Me\beta grenze$  wird durch die statistischen Schwankungen des Gitter- und Anodenstroms (Schroteffekt) der Vorverstärkerröhre bestimmt. Der Effektivwert der dadurch zustandekommenden statistischen Ladungsschwankungen  $\Delta Q_{eff} = \sqrt{\overline{\Delta Q^2}} = \sqrt{\overline{Q^2} - \overline{Q^2}}$  beträgt bei einer Bandbreite von 10 kHz 1/4 vom Spitzenwert  $\Delta Q_{eff}$  der statistischen Ladungsschwankungen:  $\Delta Q_{eff} = 4 \cdot \Delta Q_{eff}^{23}$ . Wenn man nicht durch äußere Versuchsbedingungen (vgl. Anm. 22) auf bestimmte Daten festgelegt ist, kann man das Signal-Rauschverhältnis  $Q/\Delta Q_{eff}$  optimal einrichten. Bei einem RG-RC-Verstärker wird das Verhältnis optimal, wenn diejenigen Zeitkonstanten übereinstimmen, die die obere und untere Bandgrenze festlegen und wenn für diese Zeitkonstante gilt:

$$au_{opt} = \sqrt{(I_a C_s^{\ 2} \cdot \eta^2)/(I_g \cdot S^2)}$$

 $(C_s = \text{effektive Gitterkapazität}, S = \text{Steilheit}, I_a = \text{mittlerer Anodenstrom}, I_o = \text{Gesamtgitterstrom}, \eta (< 1) = \text{Raumladungsfaktor})^{24,25,26}.$ 

#### e) Eichung

Zur Ladungseichung wurde die in Abb. 7 skizzierte Schaltung benutzt. Beim Einschalten von  $U_o$  mit dem Quecksilberschalter S er-

hält man auf dem Gitter einen Spannungssprung

$$\varDelta U_{G} = \frac{U_{0} \cdot R_{1}}{R_{1} + R_{2}} \cdot \frac{C_{E}}{C_{E} + C_{S}}.$$

Diesem entspricht eine Ladungsänderung

$$\varDelta Q = \varDelta U_{\mathit{G}} \cdot C_{\mathit{S}} = \frac{U_{\mathit{0}} \cdot R_{\mathit{1}} \cdot C_{\mathit{E}}}{(R_{\mathit{1}} + R_{\mathit{2}}) \; (1 + C_{\mathit{E}}/C_{\mathit{S}})}$$

auf der effektiven Gitterkapazität  $C_s$ .

Die Eichung des Eichkondensators  $C_E$  wurde von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt durchgeführt.  $C_S$  wurde mit Hilfe von  $C_E$  und geeichten Zusatzkapazitäten bestimmt.

Als untere Meßgrenze ergab sich  $\Delta Q_{sp} = 7.8 \cdot 10^{-16} \, \mathrm{Asec}.$ 

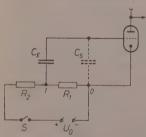


Abb. 7. Eichschaltung. S Quecksilberschalter,  $U_0$  Eichspannungsquelle  $0-0.5\,V=$ ,  $C_B=1,62\,pF$  Eichkondensator,  $C_S=13\,pF$  effektive Gitterkapazität,  $R_1=4,94\,k\Omega$ ,  $R_2=94,48\,k\Omega$ 

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> V. D. LANDON, Proc. I. R. E. 29 (1941) 2, 50.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> J. M. W. MILATZ und K. J. KELLER, Physica 9 (1942) 97.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> W. C. Elmore, Nucleonics 2, 3 (1948) 36.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> E. Baldinger und W. Haeberli, Ergebn. exakt. Naturwiss. 27 (1953) 248.

## f) Reinigung der Substanzen

Hexan (Ausgangssubstanz chemisch rein von Riedel de Haën) wurde durch Ausschütteln mit konzentrierter  $H_2SO_4$  (100 Stunden), Waschungen, Kolonnendestillation <sup>27</sup> und Elektrolyse <sup>18</sup> bei 5000 V/cm gereinigt.

Triphenylamin und Tetramethylenparaphenyldiamin wurden durch mehrfache Vakuumsublimation gereinigt und zur Aufbewahrung unter reinstem Stickstoff eingeschmolzen. Chlorophyll b wurde nach einem von ZSCHEILE <sup>28</sup> ausgearbeiteten Verfahren gewonnen und chromatographisch vom Chlorophyll a getrennt.

Die spektrometrischen Untersuchungen der Substanzen wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Stiftung danken wir sehr für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> F. X. MAYER und A. LUSZCZAK, Absorptionsspektralanalyse. Walter de Gruyter & Co., Berlin: 1951, S. 115.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> F. P. ZSCHEILE und C. L. COMAR, Bot. Gaz. **102** (1951) 463.

# Bereehnung der Schwingungsfrequenzen des koordinativ gebundenen Wassers in elektrostatischen Komplexen

Von

G. SARTORI und C. FURLANI

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15, 11, 57)

#### Zusammenfassung

Es wird versucht, die Schwingungsfrequenzen des in Aquokomplexen koordinativ gebundenen Wassers durch eine theoretische Behandlung a priori zu berechnen. Zur Beschreibung des zu untersuchenden Molekulargebildes  $Me^{ir}$   $H_gO$  wird ein elektrostatisches Modell benutzt, auf dessen Grund eine Potentialfunktion aufgestellt wird. Die Reihenentwicklung der Potentialfunktion um die Gleichgewichtslage liefert die Gleichgewichtswerte der Variablen sowie die Zahlenwerte der Kraftkonstanten. Damit kann das Schwingungsproblem nach der Methode der F, G-Matrizen gelöst, und die Frequenzen der Normalschwingungen ermittelt werden. Es wird u. a. vorgesehen, daß die beiden stretching-Frequenzen des Wassers um 3–400 cm. dem freien Wasser gegenuber erniedrigt werden, und daß die bending-Frequenz um 40–50 cm. der rehöht wird, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist.

Eine absolute Berechnung (a priori) der Schwingungsfrequenzen des freien Wassermeleküls ist schon vor mehreren Jahren Van Vleck und Cross<sup>1</sup> gelungen; später haben Bauer und Magat<sup>2</sup> eine theoretische Rechtfertigung der Unterschiede zwischen den Schwingungsfrequenzen des Wassers in den drei Aggregatzuständen vorgeschlagen. Es ist allgemein bekannt, daß die Frequenzen der Normalschwingungen des Wassers auch beim Einbau in Koordinationsverbindungen beträchtliche Verschiebungen erfahren, und zwar werden die zwei stretching-Frequenzen um etwa 3 500 cm. <sup>1</sup> erniedrigt, die bending dagegen wird um höchstens 40 bis 50 cm. <sup>1</sup> erhöht, Trotzdem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J. H. VAN VLECK und P. C. Cross, J. chem. Physics. 1 (1933) 357.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> E. BAUER und M. MAGAT, Jour. Phys. France 9 (1938) 318.

ist bis jetzt kein Versuch zur theoretischen Interpretation dieses Effektes gemacht worden, und wir haben deswegen beabsichtigt, ein Modell zu finden und zu untersuchen, das uns gestattet, Richtung und Betrag des genannten Effektes vorzusehen (insbesondere in bezug auf Struktur und Abmessungen der Metall-aquokomplexe) und eine erste angenäherte Vorstellung über die neuen Schwingungsmöglichkeiten, die das koordinativ gebundene Wasser besitzt (wie z. B. rocking usw.) zu gewinnen. Es hat sich ergeben, daß das elektrostatische Modell, von dem schon bei dem Studium der Elektronenstruktur der Zentralionen der Komplexe mit Erfolg Gebrauch gemacht worden ist3, die gewünschten Erfordernisse gut erfüllt; im folgenden werden wir also eine Potentialfunktion für das koordinierte Wasser beschreiben, die auf Grund solches Modells aufgestellt worden ist; aus dieser Potentialfunktion werden wir die entsprechenden Normalfrequenzen berechnen und die erhaltenen Resultate mit den experimentellen Werten vergleichen.

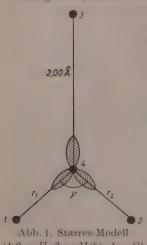
Unser Modell besteht aus einem Wassermolekül, das dem von einem Metallion erzeugten elektrostatischen Feld unterworfen ist; der Gleichgewichtsabstand Sauerstoff-Metall sei 2,00 Å. Die Wechselwirkung zwischen Metallion und Wasser wird bekanntlich in der Theorie der UV-Absorptionsspektren der elektrostatischen Komplexe<sup>3</sup> als Anziehung bzw. Abstoßung zwischen den elektrischen Ladungen des Metallions und einem punktförmigen Dipol (dem Liganden) beschrieben; in unserem Falle ist selbstverständlich eine solche Näherung unbefriedigend, wir haben nämlich den Dipol in seine Bestandteile, d. h. in seine Ladungen resolvieren müssen. Wir haben dann eine Ladung -1 e auf dem Sauerstoff und eine Ladung + 0,5 e auf jedem Wasserstoff angenommen (die O-H Bindungen sollten eigentlich 39%) lonencharakter besitzen4; da es aber auch eine zusätzliche vom Metallion induzierte Polarisation gibt, erseheint der Wert ± 0,5 e für die Ladungsabtremung als vernünftig); auch diese Näherung würde aber zu unkorrekten Resultaten führen, denn man kann leicht erkennen, daß die Abstoßung zwischen Metall- und Wasserstoffatomen eine Verringerung des Winkels HOH als Folge haben würde, während es experimentell bekannt ist<sup>5</sup>, daß dieser Winkel tatsächlich breiter wird.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Siehe z. B. F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. physik. Chem. 197 (1951) 239.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Siehe z. B. L. Pauling "Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, 1948, II—12.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> S. W. Peterson und H. A. Levy, J. chem. Physics 26 (1957) 220.

Es hat sich deshalb als nötig erwiesen, die Ladungsverteilung des Sauerstoffatomes mit etwas größerem Detail zu beschreiben, und zwar nicht nur durch eine resultierende Ladung -1 e, sondern durch eine Ladung 1 e plus drei Atomdipolen in den Richtungen der zwei Bindungen O-H und der Resultante der Orbitals der einsamen Paare. Der Wert dieser Dipole ist, in Ermangelung präziser experimenteller Daten, willkürlich gewählt worden, und zwar sehr klein (um 0,2 atomare Einheiten). Die Wechselwirkung Metallion-Sauerstoff besteht außerdem aus einem Abstoßungsglied (etwa vom Typ der Repulsionen in Kristallgittern), das mit  $r^{-9}$  zunimmt, und dessen Wert dermaßen



gewählt wird, daß der Gleichgewichtsabstand 2.00 Å wird (die meisten Abstände zwischen Zentralionen und Liganden in den Komplexen sind derselben Größenordnung). Zu der Wechselwirkung zwischen Me und O könnten eventuell auch Glieder in  $r^{-3}$  und  $r^{-5}$ beitragen, die der Änderung der Störungsenergie der Elektronenniveaus des Zentralions im elektrostatischen Feld der Liganden entsprechen würden; solche Glieder sind aber nur dann verschieden von Null. wenn das Zentralion eine teilweise besetzte d-Schale hat (und der Grundzustand kein S-Term ist), und wir haben sie vernachlässigt, denn unser Zentralmetall könnte  $(1.2-H, 3-Me^{n+}, 4=0)$  wohl auch kein Übergangsmetall sein. Für die effektive Ladung des Metallions, die

auf den Sauerstoff wirkt (und die nicht notwendig der stoichiometrischen Valenz gleich zu sein braucht) haben wir den Wert + 3 e gestellt; die auf den Wasserstoff wirkende Ladung ist wegen Abschirmungseffektes etwas kleiner: wir haben den Wert + 2,2e angenommen.

Von diesem Modell haben wir zweierlei Gebrauch gemacht, indem wir zunächst das Metallion in fixierter Stellung gegen das Wassermolekül betrachtet haben, d. h. bei fixiertem Abstand und in der Richtung der Symmetralen des Winkels  $\widehat{HOH}$ ; das Problem ist hier wieder dasselbe wie bei dem Wassermolekül allein (z. B. ist die Zahl der Freiheitsgrade gleich), es gibt nur noch ein äußeres Feld, in dem das betrachtete Molekül sich befindet. Die Behandlung dieses Problems (im folgenden bezeichnet als Problem des ..starren Modells") ist

verhältnismäßig einfach und wird ziemlich ausführlich beschrieben werden. Die zweite Möglichkeit (die wir als "vollständige Behandlung" bezeichnen werden) besteht darin, daß man jede Freiheitsbegrenzung aufgehoben hat und das Problem dasjenige eines planaren vieratomigen Moleküls  $ABC_2$  geworden ist. Man hat dementsprechend eine vollständige Potentialfunktion aufgestellt, auf deren Grund die Kraftkonstanten abgeleitet, und das Schwingungsproblem in der üblichen Weise gelöst worden ist. Dieses Verfahren ist umständlicher als das erste, und wir werden auf die Angabe aller Einzelheiten des Rechnens verzichten.

Es sei hier noch kurz auf die Einwände hingewiesen, die gegen die Wahl unseres elektrostatischen Modells erhoben werden könnten.

Vor allem könnte man einwenden, daß die Koordinationsverbindungen nicht nur aus einem Metallion und einem Wassermolekül bestehen, sondern gewöhnlich auch andere Wassermoleküle oder andere Liganden enthalten, die sich gegenseitig beeinflussen, und die Symmetrie des Molekulargebildes ändern. Wir sind hier der Meinung, daß die Resultate bezüglich der Verschiebungen der drei Normalfrequenzen des Wassers nicht wesentlich geändert würden, auch wenn man ein entsprechend komplizierteres Modell wählen würde. Was die neuen Frequenzen (und insbesondere die der Gitter- oder Gerippeschwingungen des Komplexmoleküls insgesamt) anbelangt, gestattet diese Methode die Bestimmung der teilweisen Kraftkonstanten (f nach der z. B. von Wilson, Decius und Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill 1952 gebrauchten Symbologie), deren Linearkombinationen die allgemeinen Kraftkonstanten (F) bilden, die sich auf die Schwingungen der wirklichen Komplexmoleküle beziehen.

Zweitens: wie die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, bestehen die hauptsächlichen elektrostatischen Wechselwirkungen in den Aquokomplexen nicht nur aus der Anziehung Metall-Wasser, sondern auch aus einer ziemlich starken Wechselwirkung zwischen den Protonen des Wassers und den Anionen des Komplexsalzes. Bei unserer Behandlung ist diese Wechselwirkung nicht betrachtet worden, und man kann unmittelbar nicht entscheiden, ob diese Vernachlässigung gewissermaßen zu rechtfertigen ist oder welche Konsequenzen sie beibringen kann; man muß auf jedem Fall zugeben, daß die letztere Wechselwirkung von wesentlicher Wichtigkeit für die Wasserschwingung außer der Ebenen und für die Pseudorotationen um dem Sauerstoffatom (Rassen  $B_2$  und  $B_1$  der Gruppe  $C_{21}$ ) sein kann. In dritter

Stelle kann die willkürliche Wahl einiger Parameter (vor allem des Momentes M der atomaren Dipole des Sauerstoffatomes) Gegenstand zu Diskussionen bieten, da die Frequenzen der beiden oben genannten Schwingungen kritisch von dieser Wahl abhängen. Daraus folgt, daß man die von uns für diese Frequenzen B1 und B2 berechneten Werte nur dann für zuverlässig wird halten können, wenn die Richtigkeit des angenommenen M-Wertes bestätigt werden wird. Viertens, könnte die Gültigkeit unseres Modells viel kleiner scheinen, wenn man mit Coulson annimmt, daß das Dipolmoment des Wassers zum größten Teil von den atomaren Dipolen der einsamen Paare des Sauerstoffes verursacht wird, während die Ladungsabtrennung zwischen O und H viel kleiner wäre. Wir möchten hier erinnern, daß unser Modell nur als Arbeitshypothese gelten soll, und daß es nicht notwendig in Widerstreit zu der Coulsonschen Fassung steht. Zuletzt, stellt der rechnerische Umfang unserer Methode ein Nachteil dar; wenn man die Rechnung mit verschiedenen Werten der willkürlichen Parameter oder der Ladung des Metallions oder des Abstandes Me-O wiederholen will, muß man das ganze Rechenverfahren wiederholen, ohne daß man sich irgendeiner resolutiven Formel oder Beziehung bedienen kann.

Trotz aller dieser Mängel liefert die Behandlung des vorgeschlagenen Modells Resultate, die mindestens für die Normalfrequenzen des Wassers in gutem qualitativem und quantitativem Einklang mit der Erfahrung stehen; es scheint uns deswegen, daß unserer Versuch sich als nicht unnützlich erwiesen hat, da er imstande ist, den Zweck jeder Theorie zu erreichen, und zwar die erworbenen experimentellen Tatsachen zu erklären und andere neue vorsehen zu lassen.

#### Starres Modell

Die von V. Vleck und Cross<sup>1</sup> für das freie Wassermolekül angegebene Potentialfunktion lautet:

$$V = f(r_1) + f(r_2) + g(r_{12}) + 3(N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}) \sin^2\left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\pi}{4}\right)$$
 (1)

wobei  $f(r_1)=f(r_2)$  die Morsesche Funktion für die O-H Bindung ist, die aus der Schwingungsstruktur der Elektronenbanden des Radikals OH entnommen worden ist;  $g(r_{12})$  ist die Morsesche Funktion der Abstoßung H-H; sie ist gemäß der Methode der Valenzestrukturen gleich der Potentialfunktion des  $H_2$ -Moleküls mal -1/2 angenommen worden.

In dem Maßsystem, das als Maßeinheiten Å und Kcal/Mol verwendet, lautet ihr expliziter Ausdruck:

$$\begin{split} f(r_1) &= 120 \quad [1 - \exp 2.15 \; (0.974 - r_1)]^2 - 120 \\ g(r_{12}) &= -35 \; [1 - \exp 1.84 \; (0.749 - r_{12})]^2 + 35. \end{split}$$

Das vierte Glied rechts in (1) ist die elektronische Bindungsenergie, die nach V. Vleck<sup>1</sup> 180 Kcal/Mol beträgt.

Die von V. Vleck und Cross angegebene Methode, die wir lediglich in einer etwas verschiedenen Potentialfunktion anwenden werden, besteht aus der Entwicklung von V nach Reihen von Potenzen der Variablen  $r_1$ ,  $r_2$  und  $\gamma$  ( $r_{12}$  ist gleich  $[r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos \gamma_2]^{\frac{1}{2}}$ ) in der Nähe der Gleichgewichtswerte  $r_1^{\circ}$ ,  $r_2^{\circ}$ ,  $r_{12}^{\circ}$  und  $\gamma_0$ , so daß man erhält:

$$\begin{split} V &= V(r_1^0, r_2^0, r_{12}^0, \gamma_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial r_1}\right)_0 \Delta r_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial r_2}\right)_0 \Delta r_2 + \left(\frac{\partial V}{\partial \gamma}\right)_0 \Delta \gamma \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_1^2}\right)_0 \Delta r_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_2^2}\right)_0 \Delta r_2^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \gamma^2}\right)_0 \Delta \gamma^2 \\ &+ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_1 \partial r_2}\right)_0 \Delta r_1 \Delta r_2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_1 \partial \gamma}\right)_0 \Delta r_1 \Delta \gamma + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_2 \partial \gamma}\right)_0 \Delta r_2 \Delta \gamma \dots \end{split}$$

Am Gleichgewicht müssen die ersten Ableitungen gleich Null werden, daher liefert das Nullsetzen der Koeffizienten von  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$  und  $\Delta \gamma$  die zur Bestimmung der Gleichgewichtswerte  $r^{\circ}_1$  und  $\gamma_0$  notwendigen Bedingungen. Die Substitution der Gleichgewichtswerte in den Koeffizienten der zweiten Ableitungen ergibt dann die Kraftkonstanten, indem

$$\begin{split} V = V_0 + {}^1/_2 k_{11} \varDelta r_1^2 + {}^1/_2 k_{22} \varDelta r_2^2 + {}^1/_2 k_{33} \varDelta \gamma^2 + k_{12} \varDelta r_1 \varDelta r_2 \\ &+ \varDelta \gamma (k_{13} \varDelta r_1 + k_{23} \varDelta r_2) \,. \end{split}$$

Für den Fall des freien Wassermoleküls erhält man:

$$\begin{array}{l} r_1{}^0 = r_2{}^0 = 0{,}995 \text{ Å (exp 0,965)} \quad \gamma_0 = 99 \, ^{\circ} \, 40' \text{ (exp = 104 }^{\circ} \, 30') \\ k_{11} = k_{22} = 6{,}76 \cdot 10^5 \, \text{dyn/cm (beob. 7,80 } \cdot 10^5) \\ r_1{}^0 r_2{}^0 k_{33} = 0{,}752 \cdot 10^5 \, \text{dyn/cm (beob. 0,69 } \cdot 10^5) \, . \end{array}$$

Die Wechselwirkungskraftkonstanten sind alle sehr klein, der Größenordnung  $0.1 \cdot 10^5$  dyn/cm. Man berechnet schließlich, nachdem man das Schwingungsproblem in der Weise, die wir im folgenden ausführlicher beschreiben werden, gelöst hat, die folgenden Werte für die Normalfrequenzen:

$$\bar{\nu}_1 = 1600 \text{ cm}^{-1} \text{ (beob. 1595)}$$
 $\bar{\nu}_2 = 3445 \text{ cm}^{-1} \text{ (beob. 3650)}$ 

$$\bar{\nu}_3 = 3520~{
m cm}^{-1}~{
m (beob.~3750)}$$

Um nun zu dem in einem elektrostatischen Komplex koordinierten Wasser zu übergehen, haben wir zu der Potentialenergie (1) noch zwei Terme addiert: 1. Abstoßung zwischen dem Zentralion und den Wasserstoffatomen:

$$\Delta V_1 = +334 \cdot 2,2 \left(4,00 + r_1^2 + 4,00 \ r_1 \cos \frac{\gamma}{2}\right)^{-1/6}$$
(334 = Umrechnungsfaktor von e.s.E. zu Kcal/Mol).

2. Abstoßung zwischen dem Zentralion und zweien atomaren Dipolen längs der Bindungen O-H (mit M=0,2 at. E.):

$$\Delta V_2 = + \frac{2 \cdot 3 \cdot 0, 2 \cdot 334}{2,00^2} \cos \frac{\gamma}{2}$$
.

Die Energie der Wechselwirkung Metallion-Sauerstoff enthält keine Variablen, denn der Abstand Me-O wird als konstant betrachtet; deshalb sind alle entsprechenden Ableitungen gleich Null und brauchen in den nachfolgenden Entwicklungen nicht berücksichtigt zu werden.

Die Potentialfunktion lautet explizit, nach der Reihenentwicklung:

$$\begin{split} \mathbf{V} &= \mathbf{V}(r_{1}^{\circ}, r_{2}^{\circ}, r_{12}^{\circ}, \gamma^{\circ}) \, + \, 516 \exp \left( 2,15[0,974 - r_{1}] \right) \, \left[ 1 - \exp \left( 2,15[0,974 - r_{1}] \right) \right] \\ &\times \left( \varDelta r_{1} + \varDelta r_{2} \right) - 90 \cos \dot{\gamma} \, \varDelta \, \gamma - \\ &- \, 129,5 \exp \left( 1,85 \left[ 0,749 - r_{12} \right] \right) \, \left[ 1 - \exp \left( 1,85 \left[ 0,749 - r_{12} \right] \right) \right] \left( \sin \gamma / 2 \, \varDelta r_{1} \right) \\ &+ \, \sin \gamma / 2 \, \varDelta r_{2} + \mathbf{r}_{1} \cos \gamma / 2 \, \varDelta \gamma \right) - \, 50,10 \sin \gamma / 2 \, \varDelta \gamma \\ &- \, \frac{133,7}{\left( 4 - r_{1}^{2} + 4 \, r_{1} \cos \gamma_{2} \right)^{3/2}} \left[ \left( 2r_{1} + 4 \cos \gamma / 2 \right) \left( \varDelta r_{1} + \varDelta r_{2} \right) - 4r_{1} \sin \gamma / 2 \, \varDelta \gamma \right] \\ &+ \, 554,7 \exp \left( 2,15 \left[ 0,974 - r_{1} \right] \right) \left[ 2 \exp \left( 2,15 \left[ 0,974 - r_{1} \right] \right) - 1 \right] \left( \varDelta r_{1}^{2} + \varDelta r_{2}^{2} \right) \\ &- \, 119,8 \exp \left( 1,85 \left[ 0,749 - r_{12} \right] \right) \left[ 2 \exp \left( 1,85 \left[ 0,749 - r_{12} \right] \right) - 1 \right] \left[ \sin \gamma / 2 \left( \varDelta r_{1} + \varDelta r_{2} \right) \right. \\ &+ \, r_{1} \cos \gamma / 2 \, \varDelta \gamma \right]^{2} - 129,5 \exp \left( 1,85 \left[ 0,749 - r_{12} \right] \right) \left[ 1 - \exp \left( 1,85 \left[ 0,749 - r_{12} \right] \right) \right] \\ &\times \left[ \frac{\sin^{2} \gamma}{16 \, r_{1} \sin^{3} \gamma / 2} \left( \varDelta r_{1} - \varDelta r_{2} \right)^{2} + \, ^{1} / _{2} \cos \gamma / 2 \, \left( \varDelta r_{1} \, \varDelta \gamma + \varDelta r_{2} \, \varDelta \gamma \right) - \, ^{1} / _{4} \, r_{1} \sin \gamma / 2 \right. \\ &+ \left[ \frac{137,8 \left( 2 \, r_{1} + 4 \cos \gamma / 2 \right)^{2}}{\left( 4 + r^{2}_{1} + 4 \, r_{1} \cos \gamma / 2 \right)^{3/2}} - \frac{183,7}{\left( 4 + r^{2}_{1} + 4 \, r_{1} \cos \gamma / 2 \right)^{3/2}} \right] \left( \varDelta r_{1}^{2} + \varDelta r_{2}^{2} \right) \\ &+ \left[ \frac{183,7 \, r_{1} \cos \gamma / 2}{\left( 4 + r^{2}_{1} + 4 \, r_{1} \cos \gamma / 2 \right)^{3/2}} + \frac{1102 \, r_{1}^{2} \sin^{2} \gamma / 2}{\left( 4 + r^{2}_{1} + 4 \, r_{1} \cos \gamma / 2 \right)^{3/2}} \right] \varDelta \gamma^{2}. \end{split}$$

Um die Gleichgewichtswerte der Abstände und des Winkels  $\gamma$  zu bekommen, muß man wieder die Koeffizienten von  $\Delta r_1$ ,  $\Delta r_2$  und  $\Delta \gamma$ 

gleich Null setzen. Das System von drei Gleichungen in den drei Unbekannten  $r_1^{\circ}$ ,  $r_2^{\circ}$  und  $\gamma_0$  kann auf zwei Gleichungen in zwei Unbekannten reduziert werden, da sinngemäß  $r_1^{\circ}$  gleich  $r_2^{\circ}$  ist. Da es sich um transzendente Gleichungen handelt, erfolgt die Lösung am besten nach dem Iterationsverfahren; die Resultate lauten:

$$r_1^{\circ} = r_2^{\circ} = 1,030 \text{ Å}$$
  $\gamma_0 = 105^{\circ} 20'.$ 

Dem freien Wasser gegenüber werden also  $r^{\circ}_1$  und  $r^{\circ}_2$  etwa um 3% verlängert; das geschicht infolge der Abstoßung zwischen dem Metallion und den Wasserstoffatomen. Der Winkel  $\gamma$  ninmt um etwa 5% zu; dieser Effekt, der in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist, wird von der Wechselwirkung Metall-Dipole verursacht, die in entgegengesetzter Richtung als die Abstoßung Metall-Wasserstoff wirkt, ihr aber überlegen ist. Aus den Ausdrücken der zweiten Ableitungen und den Gleichgewichtswerten erhält man die hauptsächlichen Kraftkonstanten:

$$k_{11} = k_{22} = 5.52 \text{ dyn/cm}$$
  $r_1 r_2 k_{33} = 0.805 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}.$ 

Die Weehselwirkungskraftkonstanten sind auch hier sehr klein, daher haben wir sie während der nachfolgenden Rechnungen nicht berücksichtigt, wobei wir das entsprechende Schwingungsproblem nach der Methode der F, G-Matrizen (siehe z. B. Wilson, Decius und Cross, loc. eit.) behandelt haben. In diesem Fall enthält die F-Matrix nur Diagonalelemente, und ihre Inversion kann sehr leicht erfolgen; deswegen haben wir das Säkularproblem in der weniger üblichen Form  $|G| - F^{-1}E| = 0$  geschrieben. Die einzelnen Matrizen nehmen dann folgende Form an:

|G|-Matrix:

$$\begin{vmatrix} \mu_H + \mu_0 & \mu_0 \cos \gamma_0 & -\mu_0 r_2^{-1} \sin \gamma_0 \\ \mu_0 \cos \gamma_0 & \mu_H + \mu_0 & -\mu_0 r_1^{-1} \sin \gamma_0 \\ -\mu_0 r_2^{-1} \sin \gamma_0 & -\mu_0 r_1^{-1} \sin \gamma_0 & \mu_H \left( r_2^{-2} + r_1^{-2} \right) + \mu_0 \left( r_1^{-2} + r_2^{-2} - 2 r_1^{-1} r_2^{-1} \cos \gamma_0 \right) \end{vmatrix}$$

( $\mu$  bedeutet im allgemeinen eine reziproke Masse)

$$|F^{-1}|$$
-Matrix:

$$\left|egin{array}{ccc} k_{11}^{-1} & 0 & 0 \ 0 & k_{22}^{-1} & 0 \ 0 & 0 & k_{33}^{-1} \end{array}
ight|.$$

Die Ersetzung der G- und  $F^{-1}$ -Matrixelemente durch ihre numerischen Werte und die Lösung der entsprechenden Determinantengleichung liefert die folgenden neuen Werte der Normalfrequenzen:

$$\bar{\nu}_1 = 1735 \, \mathrm{cm}^{-1}$$
  $\bar{\nu}_2 = 3090 \, \mathrm{cm}^{-1}$   $\bar{\nu}_3 = 3165 \, \mathrm{cm}^{-1}$ .

Man sollte also eine Erniedrigung der beiden Valenzschwingungsfrequenzen  $\bar{\nu}_2$  und  $\bar{\nu}_3$  um etwa 350 cm<sup>-1</sup> dem freien Wassermolekül gegenüber erwarten, und dies ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung; die für die bending-Frequenz erwartete Erhöhung beträgt 75 cm<sup>-1</sup>, ist also etwas größer als die beobachtete Verschiebung (etwa 40 cm<sup>-1</sup>).

Wie man aus den Daten der Seite 6 sieht, ist der absolute quantitative Einklang der berechneten mit den beobachteten Frequenzen nicht sehr gut (Fehlengrenze um 5%); wir müssen hier, in bezug auf diese Seite des Problems, ein merkwürdiges, aber theoretisch nicht sehr bedeutendes Ergebnis erwähnen: wenn man die Kraftkonstanten und die G-Matrixelementen nicht mit den berechneten, sondern mit den experimentellen Gleichgewichtswerten  $r_0$  und  $\gamma_0$  berechnet (d. h. 0,97 Å und 104° 30' für das freie Wassermolekül und dieselben Werte um 3% bzw. 5% erhöht für das koordinativ gebundene Wasser), wird die absolute Übereinstimmung viel besser: z. B. für das freie Wasser werden 1600, 3690 und 3770 cm<sup>-1</sup> gegen die beobachteten Werte 1595. 3650 und 3750 cm<sup>-1</sup> berechnet. Aber auch wenn es sich bei dieser besseren Überstimmung nicht um reinen Zufall handelte, wäre ein solches Verfahren kaum zu rechtfertigen, weil physikalisch unkorrekt: die experimentellen Werte  $r_0$  und  $\gamma_0$  stellen nämlich keine Gleichgewichtslage für unsere Potentialfunktion dar, und es ist gerade zu vermeiden, daß die zweiten Ableitungen nicht bei den Minima, die sich auf Grund der Form der gewählten Potentialfunktion ergeben, berechnet werden.

# Vollständige Behandlung \*

Die Potentialfunktion lautet in diesem Fall:

$$V = f(r_1) + f(r_2) + g(r_{12}) + 3(N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}) \sin^2\left(\frac{\gamma}{2} - \frac{\pi}{4}\right) + f(Me-H_1) + f(Me-H_2) + f(dip) + f(Me-O)$$

wobei die vier ersten Glieder dieselbe Bedeutung haben wir früher (nur für die elektronische Bindungsenergie ist ein leicht verschiedener Wert

<sup>\*</sup> Diese Rechnungen sind von Herrn Kand, Chem, A. Damiani durchgeführt worden.

gewählt worden, nämlich 200,6 Kcal/Mol, nach einer Rechnung von Coolidge<sup>6</sup>). Die anderen Glieder haben folgenden Ausdruck:

$$f(Me-O) = f(r_3) = -1002 r_3^{-1} + 334 B r_3^{-9}$$
 $f(Me-H_1) = +367.4 (r_1^2 + r_3^2 - 2r_1r_3\cos\alpha_1)^{-\frac{1}{2}}$ 
 $f(Me-H_2) = +367.4 (r_2^2 + r_3^2 + 2r_2r_3\cos\alpha_2)^{-\frac{1}{2}}$ 
 $f(dip) = -54.85 r_3^{-2} M (\cos\alpha_1 + \cos\alpha_2) + 54.85 r_3^{-2} M [\frac{1}{2}\sec\gamma/2 (\cos\alpha_1 + \cos\alpha_2)].$ 

Aus der Abb. 2 ist die Wahl der inneren Koordinaten ersichtlich; wie man leicht sieht, handelt essich um 7 Koordinaten  $(r_1, r_2, r_3, \alpha_1, \alpha_2, \gamma, \vartheta)$  während die Freiheitsgrade des Problems 6 sind. Eine der Variablen, und zwar ein Winkel, muß als nicht unabhängige, redundante Koordinate betrachtet und als Funktion der übrigen 6 ausgedrückt werden. Bei der Wahl der zu unterdrückenden Koordinaten muß man darauf achten, daß 10 man die Symmetrie der Potentialfunktion nicht erniedrigt: wenn man z. B. vorzöge, a, oder α2 zu unterdrücken, würde die

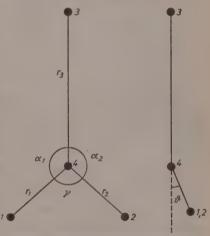


Abb. 2. Innere Koordinaten für die vollständige Behandlung  $(1,2=H,3=Me^{n+},4=O)$ 

Symmetrie von  $C_2$ , zu  $C_s$  erniedrigt, und die Vereinfachung des Säkularproblems durch gruppentheoretische Ausreduktion wäre kleiner. Deshalb haben wir als redundante Koordinate  $\gamma$  gewählt; die Beziehung zwischen den Winkeln ist:

$$\begin{split} \cos \gamma &= \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \\ &- \left[\cos^4 \vartheta - \cos^2 \vartheta \left(\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2\right) + \cos^2 \alpha_1 \cos^2 \alpha_2\right]^{1/2}. \end{split}$$

Die Gleichgewichtswerte der Koordinaten werden auch hier bestimmt, indem man die ersten Ableitungen von V nach den 6 Variablen gleich Null setzt. Das Problem besteht aber tatsächlich nicht aus sechs Gleichungen in sechs Unbekannten, denn man kann es leicht

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> A. S. COOLIDGE, Physic. Rev. 42 (1932) 189.

vereinfachen. Da nämlich der Komplex am Gleichgewicht planar sein muß, ist damit ein der Gleichgewichtswerte unmittelbar bestimmt:  $\theta_0=0^\circ$  (daß das Minimum von V tatsächlich bei  $\theta=0^\circ$  vorkommt, ist dadurch bestätigt, daß die Matrix der zweiten Ableitungen eine positiv definierte Form darstellt); ferner muß am Gleichgewicht  $r^{\circ}_{1}=r^{\circ}_{2}=r^{\circ}$  und  $x^{\circ}_{1}=x^{\circ}_{2}=\pi-\frac{v}{2}$  sein. Es bleiben also nur 3 unabhängige Variable übrig und das zu lösende Gleichungssystem wird:

Da außerdem die Parameter B und M willkürlich gewählt werden, kann man die Gleichgewichtswerte von 2 Variablen a priori feststellen und die entsprechenden B- und M-Werte bestimmen. Die Lösung des Problems ist dann noch einfacher, weil B nur in dem Ausdruck von  $\frac{\partial V}{\partial r_3}$  und M nur in denjenigen von  $\frac{\partial V}{\partial r_3}$  und  $\frac{\partial V}{\partial r}$  auftreten. Wir haben, wie bei der früheren Behandlung (starrem Modell)

$$r_3^{\circ} = 2{,}00 \text{ Å}$$
  $\gamma_0 = 105^{\circ}$ 

angenommen. Es haben sich dann folgende Resultate ergeben (in dem Å-Kcal/Mol-Maßsystem):

$$r_0 = 1,035 \text{ Å}$$
  $M = 3,875$   $B = 49,86$   $\vartheta_0 = 0^{\circ}$   $\alpha_1^{\circ} = \alpha_2^{\circ} = 127^{\circ} 30'.$ 

Auf Grund dieser numerischen Werte sind die zweiten Ableitungen berechnet worden; die Werte der Kraftkonstanten (in c.g.s. Einheiten umgerechnet) sind in Form von F-Matrix in Tab. 1 gesammelt. Die

	$\mathbf{r_{i}}$	r <sub>3</sub>	$r_3$	α1	$\operatorname{cc}_2$	0	
rı	5,3132	0,1551	0,2112	0,04992	-0,03879	0	
$\Gamma_2$	0,1551	5,3132	0,2112	-0,03879	-0,04942	0	
$r_3$	0,2112	0,2112	3,8881	-0,12783	-0,12783	0	105
$\alpha_1$	-0.04942	0,03879	- 0,12783	0.50961	0,29818	0	dyn/em
$\alpha_2$	-0.03879	-0,04942	-0,12783	0,29818	0,50961	0 '	
8	Q.	0	0	0	0.	0,0570	

Tabelle 1. Nicht reduzierte F Matrix

[G]-Matrixelemente sind teilweise noch dieselben wie bei der früheren Behandlung; die anderen sind z.B. in dem Buch von Wilson, Decius und Cross (loc. cit.) angegeben, mit der Ausnahme einiger Matrixelemente, die sich auf die Schwingungen außer der Ebenen beziehen, und die wir hier anführen:

$$\begin{split} g(r_1\vartheta) &= g(r_2\vartheta) = g(r_3\vartheta) = g(\alpha_1\vartheta) = g(\alpha_2\vartheta) = 0 \\ g(\vartheta\vartheta) &= (\mu_H + \mu_0) \left( \varrho_1^2 \frac{\sin^2\alpha_1}{\sin^3\gamma} + \varrho_2^2 \frac{\sin^2\alpha_2}{\sin^3\gamma} \right) + (\mu_0 + \mu_m)\varrho_3^2 \\ &+ \frac{2\mu_0}{\sin^2\gamma} \left[ \varrho_1\varrho_2 \sin\alpha_1 \sin\alpha_2 + \varrho_1\varrho_3 \sin\alpha_1 \sin\gamma + \varrho_2\varrho_3 \sin\alpha_2 \sin\gamma \right]. \end{split}$$

Hierbei haben die Symbole  $\mu$  und  $\varrho$  die übliche Bedeutung; die atomare Masse des Metallions ist gleich 50 gestellt worden. Die Matrizen |F| und |G| sind schon jetzt teilweise reduziert (die Variable  $\vartheta$  kombiniert sich nicht mit den anderen 5), es ist aber zweckmäßig, die Matrizen gemäß der Gruppentheorie auszureduzieren. Die gesamte Schwingungsdarstellung  $\Gamma_{\pi}$  ist 6-dimensional und zerfällt in den folgenden irreduziblen Darstellungen der Gruppe  $C_{2\pi}$ :

$$\Gamma_s = 3 A_1 + 2 B_1 + B_2$$

die alle Infrarot- und RAMAN-aktiv sind.

Die Linearkombinationen der inneren Koordinaten, welche die für die Ausreduktion der F- und G-Matrizen notwendige neue Basis bilden, sind dann:

$$\begin{split} S_r(A_1) &= \sqrt{1/_2} \; (r_1 + r_2) & S_r(B_1) &= \sqrt{1/_2} \; (r_1 - r_2) \\ S_r(A_1) &= r_3 & S_a(B_1) &= \sqrt{1/_2} \; (\alpha_1 - \alpha_2) \\ S_a(A_1) &= \sqrt{1/_2} \; (\alpha_1 + \alpha_2) & S_\vartheta(B_2) &= \vartheta \, . \end{split}$$

Es ergibt sich auch:

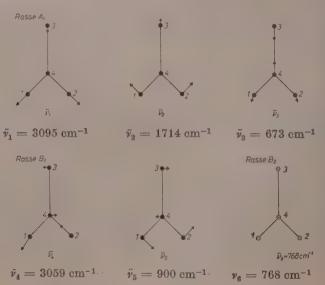
$$\begin{array}{lll} A_1 \colon F_{r_1 r_1} = f_{r_1 r_1} & B_1 \colon F_{\alpha \alpha} = f_{\alpha_1 \alpha_1} - f_{\alpha_1 \alpha_1} \\ F_{rr} &= f_{r_1 r_1} + f_{r_1 r_2} & F_{rr} = f_{r_1 r_1} - f_{r_1 r_2} \\ F_{\alpha \alpha} &= f_{\alpha_1 \alpha_1} + f_{\alpha_1 \alpha_2} & F_{r\alpha} = f_{r_1 \alpha_1} - f_{r_1 \alpha_2} \\ F_{rr_1} &= \sqrt{2} f_{r_1 r_2} & B_2 \colon F_{\theta \theta} = f_{\theta \theta} \\ F_{r_2 \alpha} &= \sqrt{2} f_{r_2 \alpha_1} \\ F_{r\alpha} &= f_{r_1 \alpha_1} + f_{r_1 \alpha_2} \end{array}$$

Auf analoger Weise verfährt man bei der Reduktion der |G|-Matrix. Die Zahlenwerte für die ausreduzierte |F|-Matrix sind in Tab.2 wiedergegeben.

1 a de no 2. Austrauzierre F-Mairix					
$s_R(A_1)$	$s_{\alpha}(A_1)$	$s_r(B_1)$	$s_{\alpha}(B_1)$	$s_{\vartheta}(B_2)$	
0,29868	-0,08821	0 -	0	0	
3,8881	-0,18078	0	0	0	

		241 27					
$s_r(A_1)$	5,4683	0,29868	-0,08821	0 -	0	0	
$s_R(A_1)$	0,29868	3,8881	-0,18078	0	0	0	
$s_{\alpha}(A_1)$	-0,08821	-0,18078	0,80779	0	0	0	105
$s_r(B_1)$	0	0	0	5,1581	0,01063	0	
$s_{\alpha}(B_1)$	0	0	0	-0,01063	0,21107	0	dyn/cm
$s_{\vartheta}(B_2)$	0	0	0	0	θ	0,0570	
Da	a in dieser	n Fall die	Inversio	n der Sul	omatrizen	nicht 1	mehr so

unmittelbar ist, wie bei dem Fall des starren Modells, ist es zweckmäßig, das säkulare Schwingungsproblem unter der Form |GF - E| = 0zu stellen. Das Säkularproblem kann dann in drei algebraischen Gleichungen (von Grad 1, bzw. 2 und 3) umgeformt werden. So kann man schließlich die Frequenzen der Schwingungen verschiedener Rasse ermitteln, deren numerische Werte zusammen mit einer schematischen Darstellung der entsprechenden Schwingungsmöglichkeiten hier unten angebracht werden.



Die Frequenzen der symmetrischen und antisymmetrischen stretching-Schwingungen werden also dem freien Wassermolekül gegenüber um etwa 450 cm<sup>-1</sup> erniedrigt, was noch in die richtige Größenordnung gehört. Die bending-Frequenz wird um 54 cm<sup>-1</sup> erhöht, und auch dieses Ergebnis paßt nun gut zu den experimentellen Daten. Es ist merkwürdig, daß die antisymmetrische Valenzschwingungsfrequenz eine größere Verschiebung erfährt, als die symmetrische, so daß die Reihenfolge der entsprechenden Banden bei dem I.R.-Spektrum nun umgekehrt erwartet wird, und daß dieselbe Umkehrung auch durch eine ganz verschiedene (quantenmechanische) Behandlung des Problems des koordinierten Wassers vorgesehen werden kann?. Es wird aber wahrscheinlich schwierig sein, diese Erwartung der Theorie experimentell zu bestätigen, denn bei dem I.R.-Spektrum von Aquoverbindungen oberhalb 3000 cm<sup>-1</sup> beobachtet man häufig nur eine breite Bande, worin die Maxima der beiden stretching-Frequenzen sehr schlecht resolviert sind

Die für die Schwingung  $\bar{v}_3$  (die im wesentlichen der Valenzschwingung Metall-Sauerstoff entspricht) erwartete Frequenz ist wahrscheinlich etwas zu hoch; in dieser Hinsicht kann also das vorgeschlagene Modell ungeeignet sein, und es ist leicht zu beweisen, daß die erwartete Frequenz  $\bar{v}_3$  tatsächlich kleiner wird, wenn man eine kleinere Ladungsabtrennung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, aber einen größeren Wert für die Atomdipole annimmt.

Schließlich sind die für die Frequenzen  $\bar{v}_6$  (Schwingung außer der Ebene) und  $\bar{v}_5$  (Pseudorotation) angegebenen Werte nur als Versuche zu betrachten, infolge der willkürlichen Wahl der Parameter B und M, und der Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Wasserprotonen und den Anionen des Komplexsalzes. Es läßt sich aber doch vermuten, daß mindestens die Größenordnung der berechneten Frequenzwerte zuverlässig ist, so daß die an unserem Modell durchgeführten Rechnungen mindestens das Spektralgebiet anweisen können, wo die genannten zwei Frequenzen zu erwarten sind.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Trieste

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> G. SARTORI, C. FURLANI und A. DAMIANI. Mitteilung am Symposium über die Koordinationsverbindungen, Rom, Sept. 1957.

# Schnellkalorimetrische Methode zur Messung des Dissoziations-Feldeffektes von Polyelektrolyten

Von

U. SCHÖDEL, R. SCHLÖGL und M. EIGEN

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8, 1, 58)

Es wird eine Methode zur Untersuchung des Dissoziations-Feldeffektes konzentzierter Elektrolytlosungen beschrieben. Als Maß für die elektrische Leutainigken dient die durch kurze Hochspannungsimpulse entwickelte Joulesche Warme. Die für die Kalorimetrie notwendigen adiabatischen Bedingungen werden durch sehnelles Registrieren der Temperatursprünge erreicht.

Untersuchungen an Kaliumpolyphosphatlösungen ergaben einen starken Feldeffekt der eiektrischen Leitfahigkeit, der mit steigender Konzentration erheblich abnimmt. Dieses Verhalten laßt sich durch Analogiebetrachtungen zur Theorie von ONSAGER deuten.

Nach experimentellen Untersuchungen von Wien, Malsch, Schiele 1-3 u. a. zeigt die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen bei hohen elektrischen Feldstärken beträchtliche Abweichungen vom Ohmschen Gesetz. Je nach Größe dieses Feldeffektes sind dabei drei Gruppen von Elektrolyten zu unterscheiden:

- 1. Die starken Elektrolyte: im Falle 1,1-wertiger Elektrolyte beträgt ihre relative Leitfähigkeitserhöhung bei Feldstärken von 50 bis 100 kV em einige Promille (1. Wien-Effekt).
- 2. Die sehwachen Elektrolyte: sie zeigen Leitfähigkeitserhöhungen von einigen Prozenten bei 100 kV em (2. Wien-Effekt oder Dissoziations-Feldeffekt).
- 3. Die Polyelektrolyte; ihr Feldeffekt übertrifft den der schwachen Elektrolyte wiederum um etwa eine Größenordnung.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> M. Wien, Ann. Physik 83 (1927) 327; 85 (1928) 795; 1 (1929) 400.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> J. Malsch und M. Wien, Physik. Z. 25 (1924) 559.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> M. Wien und J. Schiele, Physik. Z. 32 (1931) 545.

Ansätze zur theoretischen Deutung des 1. Wien-Effektes wurden von Wilson<sup>4</sup> später von Falkenhagen und Kelbg<sup>5</sup> entwickelt.

Die starken Leitfähigkeitserhöhungen schwacher Elektrolyte konnten von Onsager als Folge einer Erhöhung des Dissoziationsgrades durch das äußere elektrische Feld quantitativ erklärt werden.

Eine Theorie des Feldeffektes der Polyelektrolyte existiert bisher nicht, doch sollte eine Deutung analog zur Theorie von ONSAGER möglich sein.

Nach Onsager<sup>6</sup> dissoziieren die Molekeln eines schwachen Elektrolyten AB über einen Zwischenzustand von "Ionenpaaren"  $(A^+B^-)$  in freie Ionen  $A^+ + B^-$ , die man sich als vollständig solvatisiert vorzustellen hat. Zum Unterschied von der neutralen Molekel AB ist das Ionenpaar  $(A^+B^-)$  allein durch die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Ionen charakterisiert. Ein hinreichend starkes elektrisches Feld wirkt im stationären Reaktionsgleichgewicht ladungstrennend und begünstigt den dissoziierten Zustand  $A^+ + B^-$ . Das bedeutet eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Da die drei Zustände "undissoziierte Molekel", "Ionenpaar", "freie Ionen" im Sinne eines Folgegleichgewichtes  $AB \rightleftharpoons (A^+B^-) \rightleftharpoons A^+ + B^-$  miteinander verknüpft sind, und da die Konzentration von  $(A^+B^-)$  im allgemeinen klein gegenüber der von AB ist, wird die Erhöhung der Ionenkonzentration durch das elektrische Feld im wesentlichen aus dem "Reservoir" AB bestritten.

Für die Deutung des Dissoziations-Feldeffektes von Polyelektrolyten geben experimentelle Untersuchungen von Patterson<sup>7</sup> wichtige Hinweise. Diese Versuche sind bei relativ niedrigen Konzentrationen durchgeführt worden. Wie im folgenden noch zu zeigen ist, versprechen Untersuchungen in einem weiteren Konzentrationsbereich (insbesondere bei hohen Konzentrationen) wesentliche, neue Informationen. Derartige Messungen wurden durch die weiter unten beschriebene Methode ermöglicht.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> W. S. Wilson, Dissertation, Yale University, 1936.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> H. Falkenhagen und G. Kelbe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 609; 58 (1954) 653.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> L. ONSAGER, J. Chem. Physics 2 (1934) 599.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> A. Patterson, Jr., Technical Report 3, Office of Naval Research, Project NR 051-249, Contract Nonr 215 (oo), May 1956, Sterling Chemistry Laboratory, Yale University.

Hinsichtlich der Methode siehe: J. A. Gledhill und A. Patterson, Jr., J. Phys. Chem. 56 (1954) 693.

#### Meßverfahren

Wir betrachten eine Kombination, bestehend aus zwei parallel geschalteten Widerständen  $R_1$  und  $R_2$ . Ist U die angelegte Spannung,  $c_p$  die Wärmekapazität des einzelnen Widerstandes, so gilt für die Temperaturerhöhung dT infolge Joulescher Wärmeentwicklung unter adiabatischen Bedingungen pro Zeitintervall dt für jeden Zweig

$$c_p dT = \frac{U^2}{R_i} dt$$
  $(i = 1,2)$   $(c_{p1} = c_{p2})$  (1)

 $R_1$  stellt den Widerstand der Vergleichslösung.  $R_2$  den Widerstand des zu untersuchenden Elektrolyten dar. Beide Widerstände werden als temperaturabhängig,  $R_2$  darüberhinaus als spannungsabhängig angenommen. Für hinreichend kleine Temperaturerhöhungen läßt sich entwickeln

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{10}} \left( 1 + a_1 \Delta T_1 \right) \tag{2}$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{20}} (1 + a_2 \Delta T_2) (1 + b U).$$
 (3)

Die Annahme einer linearen Spannungsabhängigkeit für  $R_2$  ist nach der Theorie von ONSAGER<sup>6</sup> bis zu relativ hohen Feldstärken gerechtfertigt. Im Experiment wird die Vergleichslösung so gewählt, daß  $R_{10}=R_{20}=R_0$  und  $a_1=a_2=a$  ist. Für den Spannungsverlauf U(t) am Gesamtwiderstand  $R=R_1$   $R_2/(R_1+R_2)$  wollen wir die Entladung eines Kondensators der Kapazität C im aperiodischen Grenzfall voraussetzen.

$$U(t) = U_0 \frac{4}{RC} t e^{-\frac{2t}{RC}}.$$
 (4)

Die Integration von (1) in den Greuzen t=0 bis  $t=\infty$  ergibt unter Vernachlässigung von Größen der Ordnung  $(a\Delta T)^2$ 

$$\Delta T_2 = \theta \left\{ 1 + \frac{16}{27} b U_0 + \frac{a}{2} \theta + \frac{16}{27} a \theta \cdot b U_0 \right\}. \tag{5}$$

Analog gilt für  $\Delta T_1$ 

$$\exists T_1 = \theta \left( 1 + \frac{a}{2} \theta \right).$$
 (6)

 $\theta$  steht als Abkürzung für  $\frac{\overline{R}}{R_0} \cdot \frac{CU_0^{\,3}}{2\,c_p}$ , wobei  $\overline{R}$  ein geeigneter Mittelwert von R ist, den man in erster Näherung gleich  $^1/_2$   $R_0$  setzen

kann (vgl. Anm. 8). In dieser Näherung hat  $\theta$  die anschauliche Bedeutung einer "mittleren Temperaturerhöhung", definiert durch den Quotienten aus Gesamtenergie des Kondensators  $^{1}/_{2}CU_{0}^{2}$  und gesamter Wärmekapazität  $2c_{n}$ .

Das Verhältnis der Temperaturerhöhungen in beiden Widerständen ist dann<sup>8</sup>

$$\frac{A T_2}{A T_1} = 1 + \frac{A A T}{A T_1} = 1 + \frac{16}{27} b U_0 \left( 1 + \frac{a}{2} \theta \right)$$
 (7) mit  $AAT = A T_2 - A T_1$ .

Gleichung (7) bildet die Grundlage des Meßverfahrens.  $A\Delta T$  kann in einer Differenzschaltung direkt gemessen werden; dadurch läßt sich eine hohe Meßgenauigkeit erreichen.

#### Versuchsanordnung

Die Methode setzt eine adiabatische Erwärmung des Elektrolyten voraus. Die Aufheizung und Temperaturmessung erfolgt so schnell, daß Wärmeverluste nicht auftreten, und somit ein adiabatischer Mantel überflüssig wird.

Eine genügend schnelle Erwärmung wird durch Verwendung kurzer Spannungsimpulse (< 10<sup>-4</sup> sec) gewährleistet. Im Hinblick auf eine trägheitslose Temperaturmessung hat die Anordnung noch folgende Bedingungen zu erfüllen:

- 1. Die Wärmekapazität des "Thermometers" muß gering gegenüber der des Widerstandes sein, damit eine Verfälschung der ursprünglichen Temperatur durch die Wärmeaufnahme des Instrumentes vermieden wird.
- 2. Die Temperatur sollte kontinuierlich registriert werden, damit eine Extrapolation auf den Zeit-Nullpunkt möglich ist. Die

 $<sup>^8</sup>$  Die Gl. (5)—(7) wurden unter der Voraussetzung gewonnen, daß für den Gesamtwiderstand in Gl. (4) ein zeitlich konstanter Mittelwert  $\overline{R}$  angenommen werden kann. Tatsächlich läßt sich der aperiodische Grenzfall bei gegebenem Cnur für einen Wert von R realisieren, so daß nur für die Näherung  $R(t)=\overline{R}$  ein Ansatz der Form (4) sinnvoll ist. Diese Approximation dürfte aus folgenden Gründen unbedenklich sein: Wie Gl. (7) zeigt, tritt der Parameter  $\overline{R}C$  nur in dem durchweg kleinen Glied  $\frac{a}{2}$   $\theta$  auf. Der numerische Faktor  $\frac{16}{27}$  hängt zwar von dem Typ der Zeitfunktion (4) ab, nicht aber vom speziellen Wert des Parameters RC. Die Betrachtung einfacher Beispiele zeigt, daß nur erhebliche Änderungen des Funktionstypus den effektiven Mittelwert der Spannung gegenüber  $\frac{16}{27}$   $U_0$  merklich beeinflussen.

Messung darf dabei nicht durch Streufelder des Feldimpulses gestört werden.

3. Das Thermometer darf die Homogenität des elektrischen Feldes nicht stören, damit eine gleichmäßige Erwärmung des Elektrolyten erfolgt.

Das Meßgefäß ist in Abb. 1 im Schnitt dargestellt. Der Elektrolyt befindet sich in dem durch die Thermoplatte unterteilten Raum

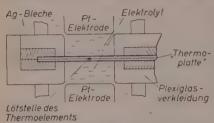


Abb. 1. Widerstandsgefäß im Schnitt, (Teilbild; die vollständige Anordnung besteht aus zwei derartigen Zellen, die in der aus Abb. 2 und 3 ersichtlichen Weise angeordnet sind)

zwischen den Platinelektroden. Die Thermoplatte (siehe unten) ist oberflächlich metallisiert und stellt eine leitende Verbindung zwischen beiden Hälften des Elektrolytraumes her. Dadurch erreicht man, daß an der Meßstelle das Feld homogen und somit Bedingung 3 weitgehend erfüllt ist. Die Metallisierung der Thermoplatte wirkt für das im Inneren befindliche Thermoelement als

FARADAY-Käfig, so daß die angelegten starken elektrischen Felder nicht in das Innere der Thermoplatte eindringen können. (Die durch den Einschaltstoß über Magnetfelder induzierten, kurzzeitigen Span-

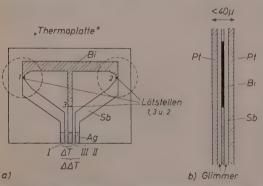


Abb. 2. Aufgedampftes Thermoelement (a) und Schnitt durch eine Thermoplatte (b). (Die durch die gestrichelten Kreise markierten Zonen entsprechen jeweils der in Abb. 1 im Schnitt dargestellten Meßzelle)

nungsstöße werden durch ein Siebglied unwirksamgemacht.) Damit läßt sich auch Bedingung 2 erfüllen.

Die Thermoplatte ist in Abb. 2 in der Aufsicht und im Schnitt dargestellt. Ihre gesamte Dicke beträgt etwa 40  $\mu$ , ihre Ansprechzeit etwa  $10^{-2}$  sec. Das Verhältnis von Wärmekapazität von Elektrolyt zu Thermo-

platte beträgt etwa 1000; 1. Eine trägheitslose Registrierung, entspreehend Bedingung 1, ist damit gewährleistet.

#### Zur Herstellung der Thermoelemente

Die Thermoelemente werden in der in Abb. 2 wiedergegebenen Form auf eine Glimmerplatte von etwa 40  $\mu$  Dieke im Vakuum aufgedampft. Als besonders geeignet hierzu erwiesen sich wegen ihrer leichten Verdampfbarkeit die Metalle Antimon und Wismut. Diese Kombination weist außerdem eine relativ hohe Thermospannung (120  $\mu$  V/Grad) auf. Die in Abb. 2 mit 4, 2 und 3 bezeichneten Punkte stellen die "Lötstellen" dar. 1 mißt die Temperatur im Vergleichswider-

stand, 2 in der Versuchssubstanz, 3 ist eine thermostatierte Vergleichs-Lötstelle. Die Thermospannung 1 bis 3 mißt somit A  $T_1$ , 2 bis 3 die Differenz A  $T_2$  und 1 bis 2 die Doppel differenz A T.

Auf die so bedampfte Glimmerfolie wird mittels einer sehr dünnenWachsschichteine zweite aufgeklebt. Die Außenflächen der Folien werden mit dünnen Platinschichten überzogen. Die Kontakte zu den bifilar ausgeführten Zuleitungen I, II, III bestehen aus dünnen, auf gleicher Temperatur gehaltenen Silberfolien. Außerhalb der Elektro-



Abb. 3. Differentialkalorimeter

lyträume wird die gesamte Thermoplatte von 1 mm starkem Ag-Blech und einer Plexiglasumkleidung umschlossen, so daß die Lötstellen 1 und 2 des Thermoelementes genau im Zentrum der Mcßzellen liegen.

Die Moßzellen bestehen aus zylindrischen Plexiglasgefäßen, die am oberen Rand einen Flansch aufweisen, an dem die Pt-Hochspannungselektroden befestigt werden.

Der Elektrodenabstand kann durch Mikrometerschrauben genau auf einen vorgegebenen Wert (durchweg 5 mm) eingestellt werden.

Die Abrundung der Ränder der Meßgefäße ermöglicht einen Austausch der Lösung zwischen innerem und äußerem thermostatiertem Flüssigkeitsraum.

Der Aufbau der Apparatur aus Plexiglas gestattet eine dauernde Überprüfung der Lösungen auf Blusenfreiheit; Luftblasen können leicht zu Funkenentladungen in der Meßzelle und damit zu einer Zerstörung der Thermoplatte führen.

Eine Photographie des Differentialkalorimeters (Abb. 3) veranschaulicht die Größenverhältnisse.

Ein Blockschaltbild der gesamten Versuchsanordnung zeigt Abb. 4. Eine fahrbare Hochspannungsanlage<sup>9</sup>, die maximal Spannungen von

<sup>9</sup> M. Eigen und L. de Maeyer, Z. Elektrochom., Ber. Bunsenges, physik. Chem. 59 (1955) 987. 20 kV liefert, dient zur Aufladung der Kapazität C. Die Kondensatorspannung  $U_0$  kann an einem Röhrenvoltmeter (8 Bereiche, je 2,5 kV) auf etwa  $\pm 1.1\%$  genau abgelesen werden. Die Kapazität wird über eine

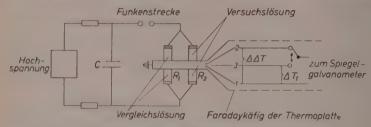


Abb. 4. Blockschaltbild der gesamten Versuchsanordnung

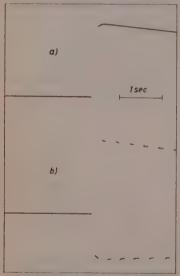


Abb. 5. Zeitlicher Temperaturverlauf in der Lösung. a)  $\Delta T$ , b)  $\Delta T$ und A T wechselweise

Funkenstrecke und die beiden parallel geschalteten Elektrolytwiderstände aperiodisch entladen. Der dabei am Widerstand auftretende Spannungsverlauf U(t) läßt sich bei bekanntem C, R und L des Kreises berechnen. Je nach Leitfähigkeit der Versuchslösungen wird die Kapazität C so gewählt, daß die Zeitkonstante RC des Kreises wesentlich größer als die Relaxationszeit für die Einstellung des Dissoziations-Gleichgewichtes ist. Zur Messung Thermospannungen wurden schnellschwingende Spiegelgalvanometer der Fa. KIPP, Delft benutzt, die bei kritischer Dämpfung eine Spannungsempfindlichkeit von etwa 10<sup>-5</sup> V/mm und eine Eigenfrequenz zwischen 20 und 200 Hz aufweisen.

Mit Hilfe einer Filmregistrierung

konnten die Temperaturdifferenzen mit einer Genauigkeit von 5 · 10<sup>-3</sup> Grad vermessen werden <sup>10</sup>. Abb. 5 zeigt als Beispiel die Aufnahme

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Eine Steigerung sowohl der Meßgenauigkeit als auch der Anzeigegeschwindigkeit läßt sich durch elektronische Kompensation erreichen. Hierbei dient das Galvanometer lediglich als Nullinstrument; geringfügige Auslenkungen des

eines zeitlichen Temperaturverlaufes. Der Abkühlungsvorgang verläuft so langsam, daß sieh während desselben Impulses  $AT_1$  und AT registrieren lassen (Abb. 5 unten).

#### Meßergebnisse

Die Messungen wurden an Lösungen von Kaliumpolyphosphat verschiedener Konzentrationen durchgeführt. Der Polyelektrolyt wurde nach einem von U. Schindewolf und K. F. Bonhoeffer<sup>11</sup> beschriebenen Verfahren hergestellt; die unverzweigten Ketten bestehen aus  $10^3-10^4$  monomeren  $KPO_3$ -Einheiten. Es wurden Lösungen folgender Konzentrationen c (bezogen auf monomere Einheiten) bzw. spezifischer Leitfähigkeiten  $\lambda_0$  untersucht:

Als Vergleichselektrolyte dienten jeweils LiCl-Lösungen gleicher spezifischer Leitfähigkeit. Sie waren deshalb besonders geeignet, da sie den gleichen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit  $\begin{bmatrix} 1 & \partial \lambda \\ \partial T \end{bmatrix} = 2,27\%$  pro Grad wie das Polyphosphat besitzen.

Die aus den Temperaturmessungen ermittelten relativen Leitfähigkeitsänderungen  $A\lambda/\lambda_0$  sind in Abb. 6 als Funktion der elektrischen Feldstärke aufgetragen. Insbesondere bei kleinen Konzentrationen ist der Feldeffekt erheblich stärker als im Falle 1,1-wertiger schwacher Elektrolyte; der Kurvenverlauf hingegen ist sehr ähnlich. Auffallend ist die starke Abnahme des Feldeffektes beim Übergang zu konzentrierten Lösungen (vgl. auch Abb. 7). In Abb. 6 sind außerdem noch einige ältere Meßdaten (Dreiecke) von Eigen und Schwarz 12 eingetragen; diese wurden mit Hilfe einer Brückenmethode an  $10^{-3}$ 

Spiegels schulten über Photozellen eine Kompensationsspannung ein, deren zeitlicher Verlauf oszillographisch registriert wird.

Ein entsprechendes Gerät wurde von H. Wenking entwickelt und soll bei späteren Untersuchungen Verwendung finden. – Die Empfindlichkeit einer derartigen Anordnung ließe sich kaum durch direkte elektronische Registrierung der Thermospannung steigern.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> U. Schindewolf und K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik. Chem. 57 (1953) 3, 216.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> M. EIGEN und G. SCHWARZ, J. Colloid Sci. 12 (1957) 181.

molaren Lösungen des gleichen Elektrolyten gewonnen. Die Ergebnisse beider Methoden stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

#### Diskussion

Das Ergebnis unserer Untersuchungen ist in Abb. 6 veranschaulicht. Die Lösungen der Polyelektrolyte und die der schwachen Elektrolyte unterscheiden sich sehr stark in der Größe und Konzentrationsabhängigkeit ihres Feldeffektes. Während bei schwachen Elektrolyten der Feldeffekt mit zunehmender Konzentration bis zu einem Grenzwert ansteigt, fällt er bei Polyelektrolyten innerhalb des bisher untersuchten Konzentrationsbereiches stark ab.

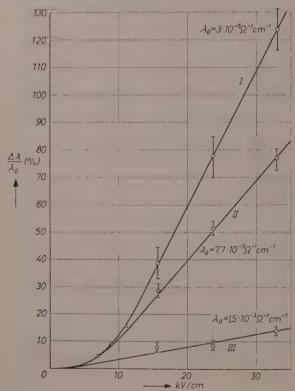


Abb. 6. Relative Änderung der Leitfähigkeit  $4\lambda/\lambda_0$  von Kaliumpolyphosphat als Funktion der elektrischen Feldstärke (Konzentrationen I, II und III als Parameter;  $d=22\,^{\circ}$ C)

Untersuchungen von Patterson<sup>7</sup>, die an Lösungen einer Polystyrol-Sulfonsäure innerhalb eines kleinen Bereiches geringer Konzentration durchgeführt wurden, brachten ähnliche Ergebnisse.

Obgleich eine exakte Theorie des Feldeffektes für Polyelektrolyte bisher nicht existiert, glauben wir doch, den oben beschriebenen experimentellen Befund anhand der Onsagerschen Theorie qualitativ deuten zu können.

Onsager geht von der kinetischen Definition eines chemischen Gleichgewichtszustandes aus, nach der Dissoziations- und Rekombinationsgeschwindigkeit einander die Waage halten:

$$egin{aligned} rac{d n_{ij}}{dt} &= k_R \cdot n_i \cdot n_j \ &- k_D \cdot n_{ij} = 0 \end{aligned} \ (8) \ (k_R = ext{Rekombinations-}, \ k_D &= ext{Dissoziations-} \ ext{Geschwindigkeitskon-} \end{aligned}$$

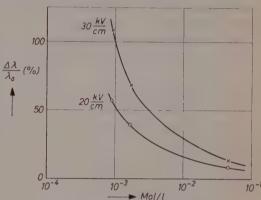


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Leitfähigkeitsänderung  $\Delta l \lambda / \lambda_0$ 

stante;  $n_i$ ,  $n_j$  = Ionenkonzentrationen,  $n_{ij}$  = Konzentration des undissoziierten Elektrolyten).

Im feldfreien Fall sind die Ionenverteilungen um ein herausgegriffenes Zentralion kugelsymmetrisch. An jeder Stelle einer um das Zentralion gedachten Kugelfläche heben sich Rekombinations- und Dissoziationsterm einander auf. Beim Einschalten eines äußeren Feldes wird die Kugelsymmetrie gestört. Die Dissoziationsgeschwindigkeit vergrößert sich, die Konzentration der freien Ionen  $(n_i, n_j)$  wächst an, bis Rekombination und Dissoziation wieder einander gleich werden. Diese Aussage gilt jetzt jedoch nur integral über eine geschlossene Fläche um ein Zentralion, nicht aber für jedes Flächenelement. Der so erreichte, wiederum durch  $\frac{d\,n_{ij}}{dt}=0$  charakterisierte Zustand stellt daher kein Gleichgewicht im thermodynamischen Sinne dar, sondern einen stationären Zustand. Für diesen läßt sich aus der kinetischen Gleichung formal ein Massenwirkungsgesetz ableiten:

$$K(E) = \frac{k_D(E)}{k_R} = \frac{n_i n_j}{n_{ij}} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha},$$
 (9)

wobei  $\alpha$  den Dissoziationsgrad in der üblichen Definition,  $c_0$  die gesamte molare Konzentration des Elektrolyten und E die elektrische Feldstärke angeben. Natürlich ist  $\alpha$  gegenüber dem feldfreien Fall erhöht; nach Onsager gilt für nicht zu große Felder und punktförmige Ionen im Falle binärer Elektrolyte

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha_0} = \frac{1 - \alpha_0}{2 - \alpha_0} \cdot \frac{|e_1 e_2|}{2 \varepsilon k T} \cdot \frac{|e_1| u_1 + |e_2| u_2}{k T (u_1 + u_2)} |E|$$
 (10)

( $e_i$  = Ladung des  $z_i$ -wertigen Ions,  $u_i$  = Beweglichkeit,  $\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante, k = Boltzmann-Konstante).

Diese Erhöhung der Ionenkonzentration  $\Delta \alpha/\alpha_0$  läßt sich durch eine Messung der Leitfähigkeitserhöhung  $\Delta \lambda/\lambda_0$  direkt messen. Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, daß der Feldeffekt bei verschwindendem  $\alpha$  einen maximalen Wert erreicht  $\left(\frac{1-\alpha}{2-\alpha} \to \frac{1}{2}\right)$ . Für vollständige Dissoziation  $(\alpha \to 1)$  verschwindet er hingegen vollständig  $\left(\frac{1-\alpha}{2-\alpha} \to 0\right)$ . (Vom Auftreten eines 1. Wien-Effektes soll bei dieser Betrachtung abgesehen werden).

Zur physikalischen Veranschaulichung sei folgendes angemerkt. Schreibt man Gl. (10) in der Form  $\dot{}$ 

$$\frac{\varDelta\,\alpha}{\alpha_0} = \frac{\partial\,\ln\,\alpha}{\partial\,\ln\,K(E)} \cdot \frac{\varDelta\,K}{K_0} \;,$$

so ergibt der erste Term auf der rechten Seite den konzentrationsabhängigen Faktor  $(1-\alpha_0)/(2-\alpha_0)$ , während der zweite sich für  $|e_1|=|e_2|$  als das Verhältnis zweier Kräfte lesen läßt:

$$2\,eE\Big/rac{e^2}{e\,q^2}$$
 , wobei  $q=rac{e^2}{2\,e\,kT}$  die Dimension einer Länge hat.

Im Zähler steht die ladungstrennende Kraft des äußeren Feldes; der Term im Nenner beschreibt die Coulombwechselwirkung der beiden zu trennenden Ionen, wobei q einen Mittelwert für alle Ionenabstände repräsentiert.

Aus Gl. (10) ist ersichtlich, daß Elektrolyte mit Ionen hoher Wertigkeit auch einen entsprechend großen Feldeffekt zeigen. (Bei symmetrischen Elektrolyten geht die Ladung in dritter Potenz ein.)

Die gestrichelten Kurven in Abb. 8 geben eine schematische Darstellung dieser Verhältnisse. Sie zeigen die Zunahme von  $\Delta \lambda/\lambda_0$  mit der Konzentration auf Grund einer Abnahme des Dissoziationsgrades  $\alpha$  ( $\alpha \rightarrow 0$ ). Parameter ist die Wertigkeit; eine Erhöhung der Wertigkeit entspricht einer Zunahme des Feldeffektes.

Tatsächlich wird für die hochgeladenen Polyionen in verdünnten Lösungen ein hoher Feldeffekt gefunden. Im Gegensatz zu normalen schwachen Elektrolyten zeigt dieser jedoch einen vollkommen andersartigen Konzentrationsverlauf: mit zunehmender Konzentration verringert sich der Effekt beträchtlich.

Diese Abnahme läßt sich jedoch zwanglos deuten. Bei schwachen Elektrolyten ist die Konzentrationsabhängigkeit allein durch die Zunahme des Faktors  $\frac{1-\alpha}{2-\alpha}$  mit steigender Konzentration gegeben, während alle übrigen Größen (z. B. Ladungen) konstant bleiben. Bei

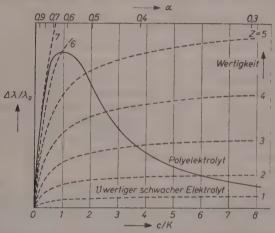


Abb. 8. Schematische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsfeldeffektes schwacher Elektrolyte verschiedener Wertigkeit (gestrichelte Kurven). Die ausgezogene Kurve soll das Verhalten einer Polyelektrolytlösung wiedergeben

Polyelektrolyten hingegen nimmt mit zunehmender Konzentration gleichzeitig die effektive Ladung des Polyions ab. Wegen der großen räumlichen Ausdehnung eines Polyions werden für die Wechselwirkung mit einem Gegenion, welches sich in der Nähe eines monomeren Restes aufhält, bei kleinen Dissoziationsgraden nur die Ladungen der benachbarten Monomeren wirksam sein. Will man also einen Vergleich mit der Onsagerschen Beziehung durchführen, so muß man für die Wertigkeit des Zentralions Zahlen einsetzen, die stark mit  $\alpha$  abnehmen und für  $\alpha \to 0$  einen etwas über der Ladung eines monomeren Restes liegenden Wert erreichen. Hier sollte sich der Polyelektrolyt im wesentlichen wie ein 1,1-wertiger Elektrolyt verhalten, wobei ein freies Gegenion zu einer unbesetzten (entgegengesetzt geladenen)

Lücke an der Oberfläche des Polyions gehört. Diese Lücken sind hinreichend voneinander entfernt, so daß sie als einwertige Ladungszentren wirken. Das Experiment zeigt (wie man aus der schematischen Darstellung in Abb. 8 auch erwartet), daß die Abnahme der effektiven Ladung die vergrößernde Wirkung des Terms  $\frac{1-\alpha}{2-\alpha}$  überkompensiert. Für Polyelektrolyte sollte daher eine der ausgezogenen Kurve in Abb. 8 entsprechende Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten sein. Nach den vorliegenden Untersuchungen befinden wir uns in einem Konzentrationsbereich, der dem rechten Teil der Kurve entspricht.

Die hier durchgeführten Betrachtungen sind natürlich nur qualitativ. Eine rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen Polyion und Gegenionen läßt sich zwar bei hoher Ladung des Polyions im Sinne von Beerum als Assoziation interpretieren. Allerdings fällt damit eine scharfe Trennung zwischen "gebundenen" und "freien" Ionen (d. h. zwischen Ionenassoziat und Ionenwolke) fort. Eine Unterscheidung zwischen 1. und 2. Wien-Effekt verliert hier ihren Sinn. Die Theorien beider Effekte müßten bei exakter Durchführung zu den gleichen Ergebnissen führen (vorausgesetzt, daß nur Coulomb-Wechselwirkungen vorliegen).

Abschließend läßt sich sagen, daß mit der vorliegenden Methode praktisch eine lückenlose Untersuchung des zweiten Wien-Effektes vom Bereich kleiner Konzentrationen (Brückenmethode, vgl.<sup>1-3, 7, 9, 12</sup>) bis hinauf zu konzentrierten Lösungen möglich ist. Es ist geplant, die Methode auch auf vernetzte Polyelektrolyte (Ionenaustauscher-Membranen, die hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit konzentrierten Elektrolytlösungen entsprechen) anzuwenden. Gerade zur Untersuchung derartiger Systeme war die Entwicklung einer solchen Methode notwendig. Darüber hinaus ergeben sich neue Möglichkeiten für die Anwendung der Anordnung als adiabatisches Schnellkalorimeter (z. B. zur Messung spezifischer Wärmen von Elektrolytlösungen).

Den Herren Dipl.-Phys. H. Wenking und Dr. L. de Maeyer danken wir für wertvolle Ratschläge und die Entwicklung einiger Meßinstrumente. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen

# Katalytische Wirkung von dotierten Eigenhalbleitern

Von

G.-M. SCHWAB, G. GREGER, St. KRAWCZYNSKI und J. PENZKOFER

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 10. 57)

Drei Donatorreaktionen, die Äthylenhydrierung und die Dehydrierung von Ameisensäure und Äthanol, werden an n- und p-dotierten Proben von Ge, Si und III-V-Verbindungen untersucht. Stets ist die scheinbare Aktivierungsenergie an den n-leitenden Proben größer als an den p-leitenden. Am AlSb machten sich auch Terme innerhalb der verbotenen Zone katalytisch bemerkbar, die erst bei höheren Temperaturen ionisiert werden. Es werden einige Bemerkungen über die begrenzte Tragweite dieser Ergebnisse gemacht.

### Einleitung

Der Gesichtspunkt, daß bei katalytischen Reaktionen die Bildung des aktivierten Übergangszustandes an eine Verschiebung der Ladungswolken von Bindungselektronen zwischen Gasmolekel und Katalysator gebunden ist, ging aus der gefundenen Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der variierten elektronischen Besetzung der Zustände im festen Katalysator hervor. Solche Befunde liegen für Legierungen und für dotierte oxydische Halbleiter, also typische Störhalbleiter, vor<sup>1</sup>. Daraufhin ist die theoretische Behandlung dieser Erscheinungen schon recht weit vorangetrieben worden<sup>2</sup>, worauf noch zurückzukommen sein wird. Eine wesentliche Aufgabe erblicken wir im Augenblick darin, das Versuchsmaterial zu erweitern, und zwar besonders hinsichtlich solcher Katalysatoren, über deren Elektronenstruktur, wenigstens im Gitterinnern, quantitative Angaben möglich sind. Hier bieten sich die Eigenhalbleiter Germanium, Silicium und die III-V-Verbindungen<sup>3</sup> an. Bei ihnen ist sowohl die Breite der verbotenen Zone zwischen Valenzband und Leitband genau bekannt, als auch besteht

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> G.-M. Schwab, Angew. Chem. 67 (1955) 433.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> K. Hauffe, Naturwissenschaften 44 (1957) 299.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> H. Welker, Z. Naturforsch. 7a (1952) 744.

die Möglichkeit, durch geeignete Dotierung einen und denselben Katalysator als n-Leiter, also mit freien Elektronen im Leitband und als p-Leiter, also mit positiven Defektelektronen im Valenzband zu untersuchen. Daß tatsächlich diese verschiedenen elektronischen Zustände verschiedene katalytische Eigenschaften bedingen, wurde von uns bereits kurz mitgeteilt4. Über diese Ergebnisse und einige neuere soll in vorliegender Arbeit zusammenhängend berichtet und aus ihnen einige Folgerungen gezogen werden.

#### Versuche

Die Testreaktionen, an denen die katalytische Wirkung der Halbleiter geprüft wurde, waren: 1. die Hydrierung des Äthylens, 2. die Dehvdrierung der Ameisensäure und 3. die Dehvdrierung des Äthanols. Für die Äthylenhydrierung wurde im wesentlichen eine von Schwab und Goetzeler<sup>5</sup> bereits beschriebene Anordnung benutzt, die den in unseren Fällen recht geringen Umsatz durch Verfolgung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches sehr empfindlich zu verfolgen gestattet. Ein stöchiometrisches Gemisch strömte mit einer Geschwindigkeit von 16 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> über 5 : 20 mg des als feines Pulver in Glaswolle verteilten Katalysators. Für die Dehydrierungsreaktionen der flüssigen Substrate Ameisensäure und Alkohol diente die differentielle Umlaufapparatur von Schwab und Theophilides<sup>6</sup>, in der sich einige Körner des Katalysators von 2 ÷ 4 mm Durchmesser befanden.

## Präparate

Germanium und Silicium wurden als gereinigte eigenleitende Proben teils von Siemens und Halske (München), teils von Siemens-Schuckert (Erlangen) in dankenswerter Weise bereitgestellt, ebenso auch einige dotierte Proben dieser Elemente und der III-V-Verbindungen InSb und InAs. Die übrigen Proben wurden durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen in graphitierten Quarzschiffchen in einer Argon-Atmosphäre hergestellt.

<sup>4</sup> G.-M. Schwab, Semiconductor Surface Physics, edited by R. H. Kingston. University of Pennsylvania Press 1956, S. 283; Advances in Catalysis 9 (1957) 229.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> G.-M. Schwab und H. Goetzeler, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1956) 148.

<sup>6</sup> G.-M. SCHWAB und N. THEOPHILIDES, J. physic. Chem. 50 (1956) 427.

### Ergebnisse

In Tab. 1 ist Art, Dotierung, Leitfähigkeit und Herkunft der verwendeten Proben, soweit bekannt, angegeben, außerdem die "Schwellentemperatur", bei der die jeweils betrachtete Reaktion gerade einsetzte, und ihre scheinbare Aktivierungsenergie. Im Falle der Ameisensäure ist diese zugleich die wahre<sup>7</sup>, bei den anderen Reaktionen enthält sie noch Adsorptionsenergien. Bei der Ameisensäure-Spaltung beziehen sich die eingeklammerten Werte auf eine vorläufige Versuchsserie, die nicht eingeklammerten auf mehrfach wiederholte systematische Versuche (siehe weiter unten).

#### Diskussion

Die angegebenen Werte für die verschieden dotierten Katalysatoren sind jeweils die Mittelwerte aus systematischen Versuchsreihen und können auf + 1 kcal als genau angesehen werden. Mit zwei Ausnahmen geht aus dem Material eindeutig hervor, daß für alle drei Reaktionen die scheinbare Aktivierungsenergie an Überschußleitern höher ist als an den entsprechenden Defektleitern, daß letztere also als die besseren Katalysatoren für diese Reaktionen anzusprechen sind. Die beiden Ausnahmen sind verständlich: die Ameisensäurespaltung an Si geht offenbar nicht an einer reinen Oberfläche vor sich; derselbe Befund wurde anfänglich auch an Ge erhoben; während aber beim Ge das Ätzen mit CP4 (25 cm<sup>3</sup>  $HNO_3$  conc., 15 cm<sup>3</sup>  $CH_3COOH$  conc., 15 cm³ HF conc., 0,3 cm³ Br<sub>2</sub>) den in der Tab. 1 angegebenen Unterschied der Aktivierungsenergien sofort hervortreten ließ, war dieses Ätzmittel und ebenso NaOH bei Si ohne Wirkung. Die zweite Ausnahme, die Dehydrierung des Alkohols an AlSb, ließ sich dahin aufklären, daß hier überhaupt fast keine Dehydrierung, sondern zu 90% die Dehydratisierung eintrat, ein deutlicher Hinweis auf die Anwesenheit von Al,O3 in der Oberflächenschicht. Besonders bezeichnend für den Einfluß der Ladungsträger sind die Versuche, in denen durch Umdotieren von Germanium nicht nur der Leitungscharakter, sondern auch das katalytische Verhalten umgestellt wurde.

Die Ergebnisse liegen demnach auch an diesen Halbleitern in derselben Richtung wie an Metallen und Oxyden: sieht man die Hydrierung und Dehydrierung als Donator-Reaktionen an, d. h. nimmt man an, daß die Bildung des geschwindigkeitsbestimmend abreagierenden

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> G.-M. SCHWAB, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 689.

Tabelle 1. Katalytische Aktivierungsenergien an Halbleitern

	Aktivie- rungsenergie keal/Mol	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	49 <del>H</del>	3,4 5,8 17,1	24 4,9	41,6 42,6 37,3 33,1 33,0 39,3	30,0
	Schwellen- Temp. °C	100 100 200 375	100	100	420	390 370	390
eitern	Reaktion	$C_2H_4$	$C_2H_4$	$C_2H_4$	$C_2H_4$	НОООН	НСООН
ergren an Halbl	Leitfähig- keit.Q-1 cm-1	300	0,8	hoch hoch 0,8	0,8	30000 600 0,017 12000	$3 \cdot 10^{-4} \div 3$ 0,05 ÷ 1,2
Andrew Answers and Senergien an Halbleitern	Hersteller	Siemens Diese Arbeit Diese Arbeit Siemens Diese Arbeit	Siemens	Diese Arbeit Diese Arbeit Siemens	Siemens Diese Arbeit	Diese Arbeit Siemens Siemens Siemens Siemens Diese Arbeit Diese Arbeit	Siemens
	Dotierung cm <sup>-3</sup>	10 <sup>18</sup> 3 • 10 <sup>20</sup> 10 <sup>18</sup> überdot.			im Dampf getempert	$\begin{array}{c} 3 \cdot 4 \cdot 10^{19} \\ 10^{18} \\ 2 \cdot 10^{18} \\ 10^{18} \\ 5, 3 \cdot 10^{19} \\ 6, 7 \cdot 10^{19} \end{array}$	gering 10 <sup>15</sup>
F	Dotiert mit	Ga In In As, In As, In As As, Sb	Ga SB		$? + 2 \cdot In$	Sb 48s 1 Ga In	
1	Typ	7	8 8	p, p n, p	n, $p$ , $p$	n n p P P P	n a
Kotoly	sator	Ge	20	ImSb	InAs	Ge Ge	200

46,8 39,0	43,2	(33,8) 38 (27,5) 20,5	47,5	42,2
390	380	(250)	450 450	410
НОООН	НСООН	НОООН	$C_2H_5OH$	$C_2H_5OH$
		$11 \div 100$ $2 \div 100$		$11 \div 100 $ $2 \div 100 $
Siemens	Siemens	Siemens	Siemens	Siemens
$\frac{2 \cdot 10^{16}}{5 \cdot 10^{19}}$	7 · 1016 2 · 1018	0	2 · 1016 5 · 1019	2 · 1016
C-0 C-0	Q-++ Q-++	Te		Te
n	2 0.	n	n	n d
InAs	InSb	AlSb	InAs	AlSb

Übergangszustandes mit einem Übergang elektrischer Ladung zum Katalysator verbunden ist, so wird verständlich, daß die Anwesenheit unbesetzter, niedrigliegender Energieterme - Defekt-Elektronen - im Katalysator die Reaktion erleichtert und die Aktivierungsenergie für die Bildung des Übergangszustandes vermindert. Daß hierbei die Aktivierungsenergie tatsächlich von der Lage des niedrigsten unbesetzten Zustandes im Katalysator bestimmt wird, geht besonders aus denjenigen Versuchen der Tab. 1 hervor, nach denen zwar ein charakteristischer Unterschied zwischen n-dotierten und p-dotierten Katalysatoren derselben Art besteht, die Stärke der Dotierung aber ohne Einfluß ist: an n-dotierten Katalysatoren gehen die Elektronen eben in die Nähe der unteren Kante des Leitbandes, an p-dotierten Leitern dagegen in die Löcher in der Nähe der Oberkante des Valenzbandes.

Über diesen nunmehr sichergestellten qualitativen Einfluß hinaus ist es aber heute noch nicht möglich, zu allgemeineren quantitativen Zusammenhängen zu gelangen. In Tab. 2 sind für alle Katalysatoren die Differenzen der Aktivierungsenergien zwischen den entgegengesetzt dotierten Proben  $\Delta q_p^n$ , soweit gemessen, angegeben, daneben die Breite der verbotenen Zone  $\Delta E_V^L$  in kcal und die maximale, d. h. für n-Katalysatoren geltende Aktivie-

rungsenergie der Ameisensäurespaltung q<sup>neoon</sup>. Die Tatsache, daß die 19" für die drei Reaktionen nicht miteinander übereinstimmen, läßt noch keine Schlüsse zu, da sowohl die Äthylenhydrierung wie die Alkoholdehydrierung nur scheinbare Aktivierungsenergien liefern, in die, besonders bei der Äthylenhydrierung, Adsorptionsenergien in starkem Maße eingehen<sup>§</sup>. Beschränken wir uns dementsprechend auf die Ameisensaurespaltung, so ist hier nur die Tatsache festzustellen, daß Aa stets kleiner ist als  $AE_{i}^{k}$ , ein systematischer Zusammenhang beider Größen ist aber nicht erkennbar. Dabei bewegt sich die Aktivierungsenergie an den n-Katalysatoren immer um 40 keal, ein Wert, der übrigens in unveröffentlichten Versuchen auch an Alkalihalogeniden gemessen wurde und somit für schlechte Katalysatoren typisch zu sein scheint. Wenn dieser Wert etwa der Lage eines "Umladungsniveaus" der chemisorbierten Ameisensäure unterhalb des Leitbandes entspräche, dann würde sich aus Tab. 2 folgern lassen, daß der Term, in den die übergehenden Elektronen eintreten, bei den In-Verbindungen dicht über dem Valenzband liegt, bei Ge und AlSb dagegen etwa in der Mitte der verbotenen Zone!

Tabelle 2.	Aktivier	ungsenergie	und v	verbotene Zone
------------	----------	-------------	-------	----------------

Katalysator -	$\exists q_p^n \text{ der } \mathbf{F}$	Reaktionen:	CHOIL	$1E^{L}$	о неоон
Main's suor	$C_2H_4$	HCOOH	$C_2H_5OH$	IET.	q n
Ge	18	8		17	40
Si	6	1	i	26	
InSb	13	1 11	1	12	43
Treds	19	8	ii	11	46
AlSb		(6) 17,5	- 1	37	(33,8) 38

#### Weitere Versuche

Beim Germanium gibt es für solche Terme keinerlei Anhaltspunkte, wohl aber beim AlSb. BLUNT. FREDERICKSE. BECHER und Hosler haben auf optischem Wege einen Akzeptorterm entdeckt, der 0,75eV = 18 kcal oberhalb des Valenzbandes, also 0.85 eV = 19 kcal unterhalb des Leitbandes liegt. Außerdem wurde noch ein Donatorterm 0,31 eV = 7 kcal unter dem Leitband, also 1,29 eV = 30 kcal über

S. G.-M. Schwab, J. Block und H. Noller, Handb. d. Katalyse, Springer, Wien, Bd. 5 (1957), S. 212, 248, 326.

<sup>9</sup> Blunt, Frederickse. Becher und Hosler, Physic. Rev. 96 (1954) 579.

dem Valenzband gefunden. Im n-dotierten AlSb sind diese Terme natürlich normalerweise besetzt. Bei höheren Temperaturen können sie jedoch ionisiert werden und so zur Leitfähigkeit beitragen.

Messungen der Störleitung an dotierten Proben, die wir mit Gleichstrom nach der Abgriffmethode ausgeführt haben, zeigen num (Abb. 1), daß oberhalb 230°C und noch ehe der Übergang zur Eigenleitung

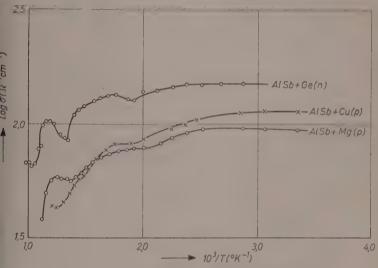


Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeit von AlSb

erreicht wird, Leitfähigkeitszunahmen eintreten, die man wohl auf die thermische Anregung dieser Terme zurückführen darf.

Umfängliche Messungen der Ameisensäurespaltung an dotiertem AlSb zeigten dann, daß offenbar diese Terme sich auch katalytisch bemerkbar machen. Diese Versuche erstreckten sich über weitere Temperaturintervalle und zeigen oberhalb einer Übergangstemperatur kleinere, darunter höhere Aktivierungsenergien. Tab. 3 enthält diese Messungen, und zwar für jeden Katalysator die Übergangstemperatur, die höhere Aktivierungsenergie  $q_1$  und die niedrigere  $q_2$ .

Abb. 2 gibt ein typisches Arrhenius-Diagramm dieser Art wieder. Wir sehen in Tab. 3, daß im ganzen nur drei Werte der Aktivierungsenergie auftreten: der Wert 37,5 ÷ 38 keal, der nach obigem der Unterkante des Leitbandes zugeordnet werden kann, der Wert

Tabello 3. Aktivierungsenergien für HCOOH an dotiertem AlSb

Dotierung	Leitungstyp	Leitfähigkeit $\Omega^{-1}$ em $^{-1}$	Übergangs- temp.°C	$q_1$ keal	$q_2$ koal
Ge .	n	148	315	37,5	17
Se	n	124	315	32,5	19,2
Te	n		327	38	20,7
Sn	p	339	347	28,5	19,5
Zn	p	144	336	28,5	17,8
Cu	p	113	331	27,5	20,6
	p	93,4	335	27,4	20,5
(Siemens)	p		332	28,5	19
Mg	p	93,4	347	28,5	17,5
					19,2
					= Mittel

 $27.4 \div 32.5~\rm{kcal},$ der dem Term $0.31~\rm{eV}=7~\rm{kcal}$ unter dem Leitband entsprechen würde, und der Wert $19.2~\rm{kcal},$ der dem Term

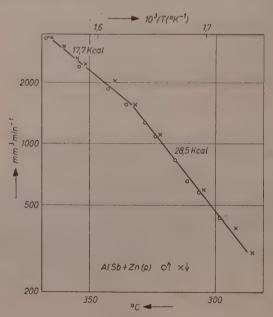


Abb. 2. Ameisensäure-Dehydrierung an p-AlSb

0.75 eV = 18 kcal oberhalb des Valenzbandes entsprechen würde. Dieser letzte Term, der normalerweise besetzt ist, wird erst oberhalb der Übergangstemperatur wirksam.

#### Weitere Diskussion

Damit ist zum ersten Male, wenigstens innerhalb eines und desselben Katalysatorgrundmaterials, ein quantitativer Zusammenhang zwischen Termlagen und Aktivierungsenergien wahrscheinlich gemacht worden. Es darf aber hieraus unserer Meinung nach sicherlich nicht der allzu einfache Schluß gezogen werden, daß die Aktivierungsenergie einfach gleich der Energiedifferenz zwischen einem ..Umladungsniveau" und einem unbesetzten Festkörperterm sei, und daß der Übergang eines Elektrons ein geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der chemischen Umsetzung sei. Die vorher angeführte Tatsache, daß diese Schlußweise beim Vergleich verschiedener Katalysatorgrundmaterialien untereinander versagt, läßt dies deutlich erkennen. Nicht nur wird an verschiedenen Katalysatoren der chemisorbierte Zustand und damit sein "Umladungsniveau" verschieden sein. Vielmehr ist anzunehmen, daß der Übergangszustand, ähnlich wie in homogenen Reaktionen, nicht durch einen Elektronensprung bei ruhenden Kernen erreicht wird, sondern durch eine thermische Kernverschiebung, der die Elektronen adiabatisch und gemäß der Wellenmechanik folgen. Ein Parameter, der unmittelbar, aber nicht allein die Höhe der hierbei aufzubringenden Energie bestimmt, ist offenbar die Höhe desjenigen Festkörperniveaus, das mit der reagierenden Molekel in - polare oder konvalente - Wechselwirkung tritt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds ('hemie der deutschen Industrie, die diese Untersuchung unterstützt haben, sei unser herzlicher Dank ausgesprochen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

# Structure and Spectra Correlations of Aminoquinoline Derivatives\*

By

EDGAR A. STECK\*\* and FREDERICK C. NACHOD

(Received 16, 12, 57)

#### Summary

The present contribution is an attempt at unification of the findings of a program which involved study of the ultra-violet absorption spectra of a variety of ammognized and derivatives. A major aspect lay in the field of 4-aminoquinoline types related to the potent antimalarial drugs. It was hoped that some interrelationship of spectral characteristics with biological activity would emerge. However, the interesting features did not admit of such extension of the work. In the simple cases the structural features were conveniently compared to naphthylamines.

Investigation of the absorption spectra of aminoquinoline derivatives was prompted by interest in structure-activity relationships among these types. It may be noted that a number of representatives of this group exhibit value in the treatment of protozoan infections (malaria, amebiasis, the trypanosomiases, and anaplasmosis), certain collagen diseases (rheumatoid arthritis, lupus erythematosus, polymorphous light eruption), and some malignancies. As is well known, the development of investigations in the aminoquinolines as therapeutic agents began with Plasmochin (pamaquin), the first practical synthetic antimalarial drug. The scope of synthesis and utility of the class has led to especial attention to 4- and 8-aminoquinolines, and to 6-aminoquinoline derivatives to a lesser extent.

The problems inherent in the consideration of structural features of the aminoquinolines were approached from the valence-bond aspect.

<sup>\*</sup> Contribution from the Sterling-Winthrop Research Institute, Rensselaer, New York, USA.

<sup>\*\*</sup> present address: Johnson & Johnson, New Brunswick, New Jersey, USA.

Structure and spectral patterns in the hydroxyquinolines (and certain isoquinolines) were first considered for comparison with the naphthols  $^1$ . There was indication of inductive effects of the electronegative nitrogen in the azanaphthalenes bearing the nucleophilic hydroxyl group, and the  $\alpha$ - and  $\gamma$ - positions showed behavior which reflected unequal charge distribution. Chemical transformations were adduced which were readily attributable to the electronic effects which were mirrored in the absorption spectra. Subsequent  $^2$  interpretations, involving molecular-orbital treatment of  $\pi$ -electron densities, have rendered possible greater unification of patterns in attack by reagents of electrophilic, nucleophilic, or free-radical character.

Indeed, if one uses the molecular orbital description of the quinoline molecule, one derives at an assignment of  $\pi$ -electron density for each atom, as shown below<sup>3</sup> which clearly demonstrates the favored 4-position (and, to a lesser

degree, the 2-position) of the molecule for reactivity.

The ultraviolet spectra of the simple amino pyridines, quinolines, and (certain) isoquinolines were studied in acidic, basic, and neutral media. Consideration of these compounds as aza-aromatics overlaid with the effects of the amino group was conveniently treated in the mode used for the hydroxy types. The compounds were interlocked on the basis of the both patterns of spectra and chemical reactivity, hence Table 1 has been assembled with these inherent evaluations. Particular emphasis must be laid on the bathochromic shifts encountered in quinolines (and isoquinolines) in acid solution. This reflects the prototropic shift which may be rationalized by writing the appropriate

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> G. W. Ewing and E. A. Steck, J. Amer. chem. Soc. 68 (1946) 2181.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS and C. A. COULSON, J. chem. Soc. [London] **1949**, 971.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> H. C. LONGUET-HIGGINS and C. A. COULSON, Trans. Faraday Soc. 43 (1947) 87; C. A. COULSON, Valence, Oxford, Clarendon Press, 1952, p. 243.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> E. A. Steck and G. W. Ewing, J. Amer. chem. Soc. 70 (1948) 3397.

Table 1. Spectral characteristics of amine derivatives of no phthalene and quinoline as a tractice of all wavelength in ma. absorption in log si

	Ethanol	0.01 N HCl	0.01 N Alkali
Compound	i.m. log s	i.m., log e	à. mu log s
a-Naphthylamine	545 4 55	550 4.65	236 4.54
	320 3.71	248* 3.30	305 3.71
		258* 3.53	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
		268 3.71	1
		277 3.75	
		285** 3.60	
		300* 2.72	
		311 2.53	
N,N-Dimethyl	236 4.13	220 4.92	
z-Naphthylamine	305 3.68	270 3.72	
a section of the sect	000 000	280 3.76	
		290* 3.59	
		302* 2.85	
		310 2.63	
		316 2.53	
5-Aminoquinoline	252 4.49	235 3,99	246 4.46
	352 3.46	265 4.44	335 3.48
		316 3.06	000
		340 2.86	
		418 3.32	
3-Aminoquinoline	250 4.44	222 4.19	246 4.46
	340 3.48	260 4.37	332 3.45
		300 5.17	
		305 3.14	
		312 3.23	
		334 2.52	
		390 3.04	
-Naphthylamine	236 4.71	220 4,90	
	272** 3.70	266 3.64	
	280 3.78	274 3.67	
	290 3.65	282* 3.53	
	340 3.32	300* 2.61	
		309* 2.35	
V,N-Dimethyl	240 4.65	220 4.98	
3-Naphthylamine	282 3.86	268 3.68	
	345 3.33	274 3.70	

Table 1 (cont'd.)

Compound	Etha	anol	0.01 N	<i>ḤCl</i>	0.01 N	Alkali
	$\lambda$ , m $\mu$	$\log \varepsilon$	$\lambda$ , m $\mu$	logε	λ, mμ	$\log \varepsilon$
3-Aminoquinoline	242	4.49	210	4.24	240	4.37
	275*	3.74	238	4.42	270*	3.54
	354	3.64	258*	4.04	342	3.53
			320	3.25		
		-	375	3.58		
6-Aminoquinoline	245	4.61	260	4.49	240	4.54
	285**	3.64	305	3.53	278**	3.49
	355	3.65	382	3.51	340	3.55
7-Aminoquinoline	246	4.63	260	4.44	240	4.56
	285	3.70	285**	3.57	275**	3.58
	354	3.68	392	3.90	335	3.68
					346	3.64

<sup>\*</sup> Inflection; \*\* Shoulder

cationic structures which, in turn, contribute to the resonance forms of the total canonical structures of molecular states. Aromatic amines, however, exhibited a strong hypsochromic shift of UV absorption upon acidification. This was also observed with the N-dimethyl derivatives. In the aminoquinolines, both bathochromic and hypsochromic tendencies must exist. A shift of absorption in acid solution (relative to basic or neutral solution) will be either toward longer wavelengths, as in quinoline, or to shorter wavelengths as in the naphthylamines, according to which effect is stronger. In every case, there is a bathochromic effect in acid solution (pH 2). This was taken to indicate (as had been done by CRAIG and SHORT<sup>5</sup> in the instance of aminoacridines) that the ring-nitrogen accepts the first proton. Similar work by IRVIN and IRVIN<sup>6</sup> has shown this also for 4-amino-7-chloroquinoline, through use of both spreetrophotometric and potentiometric measurements. This of course is also in agreement with the experimental pKa values for aliphatic amines (> 10.6), for quinoline (4.85), and acridine (5.60), in contrast to 4-amino-quinoline, (9.08) and 9-aminoacridine (9.99). The protonated quinonoid form is stabilized by resonance

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> D. P. CRAIG and L. N. SHORT, J. chem. Soc. [London] 1945, 419.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> J. L. Irvin and E. M. Irvin, J. Amer. chem. Soc. 69 (1947) 1091.

interactions<sup>7</sup>. Behavior of the 2- and 4-aminoquinolines under these conditions thus favored choice of the quinoline-imine structure. Nonetheless, the assessment of patterns of physical properties (including infrared spectra and dipole moments) of the parent compounds and derivatives thereof have established<sup>8, 9</sup> that the probable ratios of amino- to iminoform are greater than 10<sup>3</sup>.

The two conflicting views may be resolved by stating that forms contributing to resonance are convenient symbols and do not imply or infer mesomeric shifts; and, furthermore, that solvent-solute interactions may obscure the picture since the UV spectra are obtained in polar solvents while dipole moments and infrared spectra are obtained less polar media.

Among 4-aminoquinolines, 7-chloro-4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino) quinoline, II, has assumed especial importance because of a wide range of therapeutic indications. The development of these aspects followed the demonstration of utility in malaria <sup>10-14</sup> as a result of the pathfinding of Andersag, Breitner, and Jung <sup>15</sup>. Original trials had indicated that the 3-methyl derivative, Sontochin, III, was the more potent antimalarial, however II (chloroquin, Aralen<sup>36</sup>), was eventually shown (cf. refs.<sup>12, 14, 16</sup>) to be the better drug. A great mass

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> H.C. Brown, D. H. McDaniel, O. Häfliger, in Determination of Organic Structures by Physical Methods, E. A. Braude and F. C. Nachod, editors, Academic Press, New York, 1955, pp. 573, 600, 601.

 $<sup>^8</sup>$  S. J. Angyal and C. L. Angyal, J. chem. Soc. [London] 1952, 1461.

 $<sup>^{9}</sup>$  C. L. Angyal and R. L. Werner, J. chem. Soc. [London] 1952, 2911.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> H. Andersag, in Naturforschung u. Medizin in Deutschland, 1939—1946 Bd. 43, S. 1. Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, 1947; and S. Breitner, Medizin u. Chemie V. 168, Verlag Chemie, Wiesbaden, 1956.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> W. Кікетн, in Naturforschung u. Medizin in Deutschland, 1939—1946 Bd. 43, S. 11. Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, 1947.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> F. Y. WISELOGLE, editor, "A Survey of Antimalarial Drugs, 1941—1945 (two volumes, in three parts). J. W. Edwards, Ann Arbor, Mich., 1946.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> W. C. COOPER, U. S. Public Health Reports, **64** (1948) 722.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> G. R. COOPER, W. C. COOPER, N. B. EDDY, and J. GREENBERG, "Survey of Antimalarial Agents", Public Health Monograph No. 9 (Public Health Service publication 193). U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1953.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> H. Andersag, S. Breitner, and H. Jung, German Patent 683692; U. S. Patent 2233970.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> COUNCIL, American Medical Association, J. Amer. Med. Assoc. 130 (1946) 787.

of literature has been published on various 4-aminoquinolines kindred to both II and III (cf., inter alia, refs.  $^{12-14}$ ,  $^{17-23}$ ).

$$CH_3$$

$$HNC'H(C'H_2)_3N(C_2H_3)_2$$

$$Cl \qquad \qquad R$$

$$(II) R = H$$

$$(III) R = CH_3$$

Our investigations <sup>24</sup> <sup>26</sup> centered chiefly about the absorption spectra of 4-amino-3-methylquinoline derivatives following reports (cf. ref. <sup>24</sup>, esp. footnote 3) of the antiplasmodial activity of H1. The intent was to ferret out possible inter-relationships between structural features, as mirrored in spectra, and plasmocidal efficacy, as well as to provide a guide for identification of this group of drugs. The goal of structure-activity correlations was not achieved through this approach, nor has it been produced from other physico-chemical investigations (inter alia, refs. <sup>27</sup>, <sup>28</sup>). In general, it may be said that the template for our own discussions lay in the views of Schönhöfer <sup>29</sup> concerning the structural prerequisites for antimalarial activity. This relates, in the case of 4-aminoquinolines (as well as the 9-amino-

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> A. R. SURREY and H. F. HAMMER, J. Amer. chem. Soc. 68 (1946) 113, 1244; 72 (1950) 1814.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> A. R. SURREY, U. S. Patents 2546658, 2555943.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> W. S. Johnson, U. S. Patent 2653940.

 $<sup>^{20}</sup>$  Shin-ichiro Yoshida, Japanese patent 179272.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> J. H. BURCKHALTER et al., U. S. Patents 2419199; 2474818; 2474931.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> E. A. Steck, L. L. Hallock and A. J. Holland, J. Amer. chem. Soc. 68 (1946) 129,133, 380, 1241; 70 (1948) 1012, 4063.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> E. A. STECK, U. S. Patent 2758997.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> E. A. Steck, G. W. Ewing, and F. C. Nachod, J. Amer. chem. Soc. 70 (1948) 3410.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> F. C. NACHOD, E. A. STECK, and G. W. EWING, J. Amer. chom. Soc. 70 (1948) 3954.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> E. A. Steck, F. C. Nachod, and G. W. Ewing, J. Amer. chem. Soc. 71 (1949) 2334.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> J. L. Irvin and E. M. Irvin, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 1091.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> F. S. PARKER and J. L. IRVIN, J. biol. Chemistry 199 (1952) 897.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup> F. Schönnöfer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274** (1942) 1.

acridines), to the tautomerism of the amino group with related iminoquinolone structure. It was indicated that conversion of the secondary amino group at position 4 to a tertiary amine led to loss of activity.

Detailed study of the influence of structural changes upon the spectra of series related to III was carried out in several media. The salient data have been placed in Table 2. Of the sixteen possible

Table 2. Spectral characteristics of halogen-substituted 4-(4-dicthylamino-1-methylbutylamino)-3-methylquinolines in 0.01 N hydrochloric acid (wavelength in  $m\mu$ , absorption in  $\log \varepsilon$ )

Substituen	t									
5-Fluoro	222	4.28	242	4.27	288	3.69	<b>34</b> 0 340	4.12	346	4.12
6-Fluoro	215	4.38	245	4.42			to 355	4.13		
7-Fluoro			240	4.27	288	4.35	<b>33</b> 6 338	4.14	382	3.62
8-Fluoro	220	4.31	241	4.37			to 342	4.17	351	4.18
5-Chloro	228	4.30	250	4.29	348	4.12	360	4.06		
6-Chloro	220	4.43	230	4.46	344	4.15	360	4.11		
7-Chloro	225	4.40	255	4.32	340	4.17	352	4.19		
8-Chloro	225	4.29	240	4.32	345	4.20	360	4.19		
5-Bromo	225	4.34	260	4.27	340	4.10	350	4.11		
6-Bromo	220	4.46	252	4.51	345	4.13	358	4.15		
7-Bromo	226	4.42	258	4.34	340	4.16	352	4.17		
8-Bromo	222	4.28*	242	4.38	350	4.19	360	4.16*		
6-Iodo	221	4.39	254	4.43	349	4.16				
7-Iodo	232	4.36	268	4.20	342	4.12	354	4.12		
8-Iodo	243	4.44			349	4.22				

<sup>\*</sup> Inflection point

bz-halo 4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino)-3-methylquinolines, only the 5-iodo compound was not available (cf. refs.  $^{15, 22}$ ) for this program, owing to lability of the halogen. The principal features of the absorption spectra of the 7-substituted compounds were: close similarities of spectral patterns of the chloro- and bromo-derivatives; auxochromic effects (marked bathochromic and hyperchromic shifts) of the iodo compound; and the modification of fine structure, especially in the  $320-360 \text{ m}\mu$  region, in the fluoro-derivative. The halogen atom

causes a weakening of the basicity of the nitrogen attached to position 4 as well as that of the ring nitrogen when that electrophilic halogen is substituted on position 7 (cf. ref.<sup>27</sup>). This is not the sole aspect of significance, however, for the pK values do not represent a critical feature in the activity of antimalarial drugs (cf. ref. 30). The nature of the 7-substituent also exercises marked influence upon the resonance hybrids in the 4-aminoquinoline derivatives, with the extent varying with the electrophilic potency, and the dipole moments associated with these are also modified. It may be a combination of these interactions which leads directly to the variation in activity, or indirectly through results derivable from modifications in metabolic attack (cf. ref. 28). There is less influence upon the resonance of the 4-aminoquinoline moiety when the halogen is attached to position 5 than when it is at the 7 position, as indicated by batho- and hypsochromic displacements. Deviation of the fluoro-substituted compound from the usual pattern was again noted in this instance, and in the 6- and 8-substituted as well. Among the 6-halo series of 4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino)-3-methylquinolines, the spectral patterns of the other halogens show expected inter-relations, whereas that of the fluorine compound is outstanding, in particular in the 340-355 mµ region. The 8-fluoro compound exhibits its unique pattern in the 338-351 mu region, not readily interpretable as may be the aspects shown by the other halogens,

Table 3. Spectral characteristics of some 7-chloro-1-(4-diethylamino-1-methylbutylamino) quinolines in 0.01 N HCl (wavelength in  $m\mu$ , absorption in  $\log e$ )

Substituent	t									
non-sub- stituted (Aralen® chloro- quin)	221	4.52	236	4.26	256	1.21	329	4.26	343	1.29
2-methyl 3-methyl (Sonto-	222	4.48	•		250	4.29	326	4.23	338	4.24
chin) 3-Propyl	225 226	4.40 4.46	William III		255 244	<b>4.32</b> <b>4.39</b>	340	4.17	352 341	4.19 4.10

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> S. R. Christophers, Trans. Faraday Soc. 39 (1943) 333.

Pable 4. Spectral characteristics of the influence of the NHR group in " choose I amino quinchine decinatives in 0.01 N HOL

(wavelength in m/t, absorption in log e)

$-NHOH(CH_3)CH_2OH_2OH_2N(C_2H_5)_2$	221	4.52	236			1.21	329	1.26	3.43	1.23
$NH(CH_2)_4N(C_2H_5)_2$	220	4.52	235	1.29	256	13.1	330	1.21	342	1.26
$-NHOH_2CH(OH)CH_2N(O_2H_5)_2$	220	4.19	235			1.20	328	4.93	340	1.21
-NHOH2OH2NHOH2OH2OH	530	4.18	234			4.10	326	1.14	****	1.15
$-NHCH_2OH_2N(C_6H_{13})_2$	222	4.18	235			1.20	326	1.26	338	4.26
$-NHOH_2CH_2SCH_2CH_2N(G_2H_5)_2$	220	4.19	235			1.20	330	1:31	342	1.26
-NHOH, CH, CH, SCH, CH, N(G, H6)2	220	4.51	235			1.18	330	1.2.7	3.40	4.99

on the basis of the proximity of the halogens to the ring nitrogen, with influences on the polarity of the molecule.

In light of the variations in activity of the 7-chloro-4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino) quinolines 10 14 comparison of the spectra of II, III and several closely kindred compounds was indicated. In Table 3, the salient features of spectra of these are given. Our data support the view, also expressed by IRVIN and IRVIN 27. that the alkyl group, whether attached to position 2 or 3, causes a marked change in the resonance of the chloroquine molecule due to polar and steric effects. Both bathochromic and hypsochromic shifts occur, and the maximum of II at 236 ma is swallowed. The uniqueness of the maximum at 236 mu shown in the case of chloroquine is the more indicated by comparing the patterns of II and 4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino)quinoline. It would be difficult to analyze the contributions of the resonance hybrids and dipoles which are reflected in this feature.

The variations of the basic side chain attached to the 4-position of the quinoline nucleus which were studied further emphasize the bathochromic and hyperchromic influences resulting from the presence of the 3-methyl grouping. This characteristic was not altered by a terminal secondary amine on the chain, nor by a sulfur-interrupted chain.

Increase of the *pH* was shown to produce hypsochromic shifts in spectra of several of the types kindred to III. This was in accord with the results of

IRVIN and IRVIN <sup>27</sup>, and is apparently related to the stepwise acceptance of two protons by the 4-aminoquinolines. The polar 3-methyl group, being ortho to the 4-NHR group, causes weakening of the reaction with the first proton, but strengthening of that with the second. Such underlying background is doubtlessly the reason for the degeneration in the fine structure (in the 330-350 m $\mu$  region, particularly) observed when the pH was increased.

The effects of variation of the 4-NHR group on the 7-chloroquinoline moiety are indicated in Table 4. It may be noted that these are of little significance.

In order to study the spectral effects of additional halogen in position 3, a series of 3-halo-7-chloro-4-(3-diethylamino-2-hydroxypropylamino) quinolines was prepared. The ultraviolet absorption spectra are summarized in Table 5. The alteration of halogen from chlorine to iodine produced a bathochromic shift of the maxima in 0.01 N HCl. The plot of the spectral curves (ref.<sup>24</sup>) further emphasizes the deintensification through most of the spectrum which is concomitant with the bathochromic effect. This is somewhat similar to the patterns noted upon varying the 7-halo substituent in the Sontochin series. The size of the iodine atom at position 3 may have some interference with ketimine enamine tautomerism, since there is but one, flat maximum in the 340—360 m $\mu$  region.

Spectra of the bz-dichloro-4-aminoquinoline derivatives were examined in 0.01 N HCl. 5,7-Dichloro-4-(4-dichylamino-1-methyl-

Table 5. Spectral characteristics of some dihalo-4-NHR quinolines in 0.01 N HCl (wavelength in mµ, absorption in log s)

Substituent	Side Chain								
3,7-diehloro	I	227	4.45	259	4.35	342	4.16	352	4.16
3-bromo-7-chloro	II	230	4.39	258	4.43	340	4.13	350	4.13
3-iodo-7-chloro	II	235	4.33	262	4.52	342	-355		4.06
5,6-dichloro	II	225	4.40	250	4.41	340	4.18	352	4.15
5,7-diehloro	I	230	4.50	256	4.39			350	4.24
5,8-dichloro	I	228	4.45	279	3.64	344	4.26	358	4.23
6,7-dichloro	II	221	4.53	251	4.39	337	4.20	350	4.21
6,8-dichloro	I	225	4.46	239	4.37	342	4.25	358	4.28
7.8-dichloro	II			238	4.52	334	4.27	348	4.29

Side Chain:  $I - NHCH (CH_3)CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$  $II - NHCH_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2$  butylamino)quinoline had a spectral curve which was essentially an envelope of that found for the related 5- and 7-chloro compounds (ref.<sup>24</sup>) in the characteristic  $340-360 \text{ m}\mu$  region, with a super-position of the several maxima into one at 350 mµ. Considerably less interplay of the influences of the chloro groups occurred in 5,6-dichloro-4-(3diethylamino-2-hydroxypropylamino)quinoline than in the 5,7dichloro type noted above. The influence of the side-chain on the spectral pattern of such types appears to be of little significance, so the behavior of the 5,6-dichloro compound is more clearly related to the 5-chloro type, even to the bifurcation in the 340-360 m $\mu$  region. The marked reflections of the considerable structural significance of a 7-halo substituent are thus further seen in these two dichloro compounds, which are charted in Table 5. Moreover, the spectrum of 7,8-dichloro-4-(3-diethylamino-2-hydroxypropylamino)quinoline gives additional emphasis to this contention, when compared with that of the 5,8- and 6,8-dichloro-4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino)quinolines. While the latter two have patterns of fine structure highly reminiscent of the mono-substituted types, the 7,8-dichloro compound has a decrease in these resulting from influence of the chlorine atom at position 7.

6,7-Dichloro-4-(3-diethylamino-2-hydroxypropylamino)quinoline, interestingly enough, bore a lessened resemblance to the form of the 7-chloro type, apparently resulting from interactions of the adjacent halogens. It showed greater fine structure and hyperchromic shifting of the maxima. These aspects led to comparison of the 6,7-dichloro compound with 7-chloro-6-methoxy-4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino)quinoline and also the related 7-chloro-6-methyl compound despite the fact that none of these had significant antimalarial activity. In each of the instances where the 6-substituent was a nucleophilic group, there was a pattern akin to that observed in the Sontochin spectrum in 0.01 N HCl. This is to be considered as an aspect of the similarity of the effects of the 3- and 6-positions of the same substituent on the quinoline moiety. It may also be noted in the 3,7- and the 6,7dichloro series to a certain extent. The slight bathochromic shift found on exchanging the 6-methyl group by a methoxy grouping may be explained on the basis of the greater nucleophilic character of the latter.

Giving further attention to the effects of nucleophilic groups on the benzenoid cycle of the quinoline moiety, several bz-methyl, methoxy, ethoxy, phenoxy, and dimethyl 4-(4-diethylamino-1-methylbutyl-

amino)-3-methylquinolines were studied 25, 26. The salient features of the spectra in 0.01 N HCl are assembled in Table 6. A single bz-methyl group led to weakening or de-intensification of the spectral characteristics of the type, but with negligible alteration in pattern. Presence of two

Table 6. Spectral characteristics of some alkyl-, alkoxy-, and aroxy-substituted 4-(4-diethylamino-1-methylbutylamino)-3-methylquinolines in 0.01 N hydrochloric acid (wavelength in mu, absorption in log s)

Substituent								
6-methyl	220	4.39	250	4.52	342	4.18	350-356	4.15
8-methyl			240	4.06	341	3.83	352	3.82
5,6-dimethyl	228	4.12	256	4.50	280	3.56	362	4.05
6,7-dimethyl	220	4.44	250	4.53	340	4.15	350	4.16
6-methoxy	221	4.22	255	4.47	315	3.53	355-360	4.03
8-methoxy	242	4.58	285	3.59	348	4.13		
6-ethoxy	220	4.06	253	4.31	315	3.40	359	3.90
7-ethoxy	233	4.46	259	4.25	330	4.16		
8-ethoxy	245	4.61	290	3.61	346	4.17		
7-phenoxy	228	4.53	250	4.28	330	4.27	336	4.27

methyl groups on the benzenoid cycle, in positions 5,6- and 6,7-, gave indications of the interactions of the two groups, in particular with the latter type. The phenoxy group in the 7 position produces a small hypsochromic shift in comparison with the parent compound. This is related to the tautomeric shift and supports the concepts of IRVIN and IRVIN 27

Table 7. Spectral characteristics of 8-amino- and 8-alkamino-6-quinolinols and 3-hydroxy-1-naphthylamine in 0.01 N hydrochloric acid (wavelength in  $m\mu$ , absorption in  $\log \varepsilon$ )

Substituent								
6-Quinolinol 8-Amino 8-NHR 8-NHR' 3-Amino-1-naphthol	224	4.64	265 266 261 277 <sup>(F)</sup>	4.33 4.25 4.30 3.67	333 331 335 333 <sup>(F)</sup>	3.38 3.29 3.42 3.37	392 425 425 <sup>(S)</sup>	3.18 3.24 3.04

R = 4-diethylamino-1-methylbutylamino

R' = 3-dimethylamino-1-methylpropylamino

<sup>(</sup>S) = shoulder

<sup>(</sup>F) =fine structure

The S-amino-6-quinolinol<sup>31</sup> types can be compared in their spectral behavior with 3-hydroxy-1-naphthylamine (Table 7) with the latter exhibiting a bathochromic behavior with considerable fine structure. However, as one would expect, the maxima in the 330 mµ region are less intense when the nucleophilic substitution was carried out on the 8 position, which, as was shown earlier, has a higher electron density. The greater variations of the spectra as a function of the side chain nature also are in agreement with this condition which is also due to interaction of the chain with the ring nitrogen.

Sterling-Winthrop Research Institute, Rensselear, New York, USA.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> E. A. STECK and F. C. NACHOD, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 3699.

# Rectification in a Plant Cell (Nitella) in Relation to Electro-endosmosis<sup>1</sup>

By

#### TORSTEN TEORELL

With 9 figures

(Received 7. 1. 58)

#### Abstract

The effects of current flow was investigated on the internodal cells of Nitella mucronata. Symmetrical square wave currents were applied of varying strengths and under various conditions. Marked rectification of characteristic patterns were observed at higher current densities. In parallel experiments with an artificial membrane model analogous rectification phenomena were found. These could be explained as arising from electro-osmotic bulk flow, distorting the "concentration profiles" within the membrane. The hypothesis is suggested that similar electro-osmotic processes take place in the Nitella structures.

It has been known for a long time that many living tissues show directional effects towards the flow of electrical current, i.e. exhibit rectification. The squid nerve fibre is a striking example which can show a 20-fold better conductance in one direction than in the opposite<sup>2</sup>. Many other cases of biological rectification of *DC* current have been described<sup>3,4,5</sup>. BLINKS has performed extensive studies on the internodal cells of various algae (Valonia, Halicytis, Nitella) with

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> The cost of the equipment used in this work has been defrayed by the Rockefeller Foundation and the Swedish Medical Research Council. My sincero thanks are also due to Mr. K. LUNDERÄKD for skilful technical assistance.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> D. E. GOLDMAN, J. gen. Physiol. 27 (1943) 37.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> V. Ebbecke, Ergebn. Physiol., biol. Chom. exp. Pharmakol. 35 (1933) 756.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> R. GUTTMAN and K. S. COLE, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 48 (1941) 293;
J. gen. Physiol. 28 (1944) 43.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> K. S. Cole and H. Y. Curtis, J. gen. Physiol. 24 (1941) 551.

regard to potential, impedance and directional effects<sup>6,7,8</sup> (for a recent comprehensive article see<sup>6</sup>).

For the explanation of the rectification effects various suggestions have been made: piezo-effects, ion displacements within the affected membranes,  $^{2,7,10,11,12,13}$ , "membrane electrolysis" with acidity changes,  $^{14}$  and more vague explanations involving "polarisation effects". As regards the object to be studied in this paper, the sweet water green algae Nitella, Blinks, seems to favour a mechanism based on acidity changes. He mentions again, however, the possibility that inward currents, consisting largely of the poorly mobile Na ions, sweep the more mobile K ions back into the cell, leaving the protoplasmic surface depleted. Conversely, outward currents might restore K to the protoplasm from the sap (loc. cit., p. 203).

In keeping with the author's previous views<sup>11</sup> it is believed that a mechanism related to the one just cited from Blinks is operative in Nitella. It will be shown, however, that these ion displacements in the main seem to be controlled by *electro-osmotic* fluid flows evoked by the electrical current<sup>15</sup>.

In this paper the arguments suggesting this view are based on a comparison between the *Nitella* rectification effects and the corresponding effects displayed by an artificial membrane cell model which

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> L. R. Blinks, in "Electro-chemistry in Biology and Medicine" (Edit. by T. Schedlovsky). New York, London, 1955, p. 186—212.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> L. R. BLINKS, J. gen. Physiol. **14** (1930) 127.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> L. R. BLINKS, J. gen. Physiol. 20 (1936) 229; L. R. BLINKS and R. L. AIRTH, J. gen. Physiol. 41 (1957) 383.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> K. S. Cole, Four lectures on Biophysics, Instituto de Biofisica, Rio de Janeiro, 1947; Arch. Sci. physiol. 3 (1949) 253.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> R. Labes and H. Zain, Arch. exper. Path. u. Pharmakol. 125 (1926) 1; 125 (1926) 53; 126 (1927) 284; 126 (1927) 352.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> T. TEORELL, a) Nature [London] 162 (1948) 961; b) Arch. Sci. physiol. 3 (1949) 205; c) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 460; d) Progress of Biophysics (London 1953) 3 305; e) Discuss. Faraday Soc. 21 (1956) 9.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> A. L. HODGKIN, A. F. HUXLEY and B. KATZ, Arch. Sci. physiol. 3 (1949) 129.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> S. WEIDMANN, Acta physiol. scand. (Stockh.) 19 (1949) 218, 230; Experientia [Basel] 6 (1950) 53.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> A. Bethe and Th. Toropoff, Z. physik. Chem. 88 (1914) 686; 89 (1915) 597; E. Manegold and K. Kalauch, Kolloid-Z. 86 (1939) 313.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Incidentally, this concept is somewhat opposite to BLINKS view who apparently regards electro-osmosis as not important, at least under reasonably normal experimental conditions (cf. 6) p. 211 and 212).

exhibits electro-osmosis. Qualitatively the similarities between the "rectification curves" of the living and the artificial system are very noticeable. Furthermore it is suggested that a rational theoretical interpretation might be arrived at by the use of the author's concepts of oscillatory membrane phenomena <sup>16, 17, 18</sup>.

## Technique

A) The Nitella experiments: — The material used was the internodal cells of the sweet water algae Nitella mucronata. These were about 4 cm long and about 0.5 mm in diameter. The dominating part of the cell is the central sap

containing vacuole, separated from the outer membrane by a layer of protoplasm about 0.5 µ thick. The sap (and the protoplasm?) has a total electrolyte concentration of about 0.15 n with potassium as the dominating cation. The internodal cells trimmed away from their neighbours keep for several weeks in their own pond water or in the Uppsala tap water (which is rich in Ca). Their ability to elicit propagated action potentials serves as test of normality. The general technique in handling the Nitella cells and in the electrical recording was the one worked out by OSTER-HOUT 19 and collaborators. with various technical refinements.

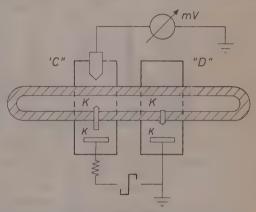


Fig. 1. Scheme of the Nitella experiments. For details, see the text. (The arrows across the cell membrane indicate schematically hypothetical electro-osmotic flows under the electrodes C and D during a phase when C is an anode. The resistance under C will be increased, under D decreased)

The trimmed cells were placed on a multi-electrode arrangement in a moist chamber as schematically shown in fig. 1. Two adjacent sections of the cell, about 3 mm apart, were totally immersed in the liquid medium (the troughs C and D) extending over 4 mm along the cell. In C and D were located a

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> T. TEORELL, Exper. Cell. Res, Suppl. 3 (1955) 339.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> T. TEORELL, Acta Societatis Medicorum Upsaliensis (Upsala Läk. förening Förh.) 62 (1957) 60.

<sup>18</sup> T. TEORELL, Exp. Cell. Res. 1958 (in print).

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> W. J. V. OSTERHOUT and S. E. HILL, J. gen. Physiol. 17 (1933) 87.

miniature calomel electrode and platinized Pt-electrode as shown in the figure. The former was connected to a conventional DC amplifier ending with a fast responding ink recorder (Frequency response DC-100 p/s.). A cathode follower served as an high impedance input after the calomel electrodes. - The Pt-electrodes were connected to a low frequency square wave generator with a variable output attenuator. In order to insure constant current density a 5 meg  $\Omega$  resistance was inserted in series with the electrodes. This series resistance is high in comparison with the Nitella wall resistance of about 0.5-1 meg  $\Omega$ . The

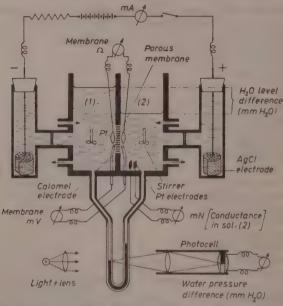


Fig. 2. The membrane model (the "membrane oscillator"). In these experiments a clock-driven polarity reversal switch was interposed between the electrodes and the current source. The chambers (1) and (2) were connected to closed storage vessels through pumps, thus maintaining constant compositions in (1) and (2)

square wave was adjusted symmetrical with respect to the resting potential of a cell. This was checked at low amplitudes of about 20 mV peak to peak value. The frequency varied in various experiments between 0.1 to 5 p/s. The amplitude (peak to peak) was in the range 10 - 700 mV. The maximum current applied was of the order 0.5 nA corresponding to a current density of about 5 na/em².

B. Membrane model experiments: The apparatus used was in principle the same one previously described by the author  $^{16}$  and illustrated in fig. 2. The porous glass membrane used was of Jena glass (of the type employed in Northrop and Anson diffusion apparatus). It is negatively charged due to fixed silicic acid ions and had a porosity probably of the order of 1  $\mu$ . The chamber (1)

was loaded with 0.1 n KCl and immitated the potassium rich sap vacuole of the Nitella. The outside chamber (2) contained about 0.01 n KCl, roughly corresponding to the outside medium of pond water of tap water in the Nitella experiments. The set up used was able to exhibit rhythmical oscillations with respect to the membrane potential, the hydrostatic pressure difference (caused by bulk fluid movement) and the membrane resistance (cf. reference  $^{16}$ ,  $^{17}$ ). In the experiments to be reported the current densities and conditions employed corresponded to highly damped oscillations. The oscillation period was, however,

greater than the periods of the square wave currents employed.

Just as in the Nitella experiments the current densities across the membrane model was maintained essentially constant by inserting a high ohm resistance in series with the electrodes. The sign changes of the square wave applied to the system were here achieved by means of a clock driven reversing switch.

In the experiments of the fig. 4b a double-series membrane system was used as shown in the schematical sketch of fig. 3. This set up is thought to correspond more closely to the actual Nitella conditions, where one membrane corresponds to section C and the other to section D of the Nitella.

In some experiments it was desired to maintain the pressure difference (= level difference) between the inside and outside compartment at the constant prefixed value, somewhat simulating the effect of the turgor of the Nitella cells. This was achieved by connecting each compartment respectively with another vessel of the corresponding countries with a new temperature.

KCI KCI KCI

Fig. 3. Scheme of a "double membrane" model experiment (modified set up according to fig. 2). This arrangement corresponds closely to the Nitella experiments of fig. 1. (The arrows across the membranes indicate schematically the electro-osmotic flows during a phase when the left hand electrode is an anode. The resistance in the left membrane will be increased, in the right decreased)

solution with a very large free surface. By elevating the side vessel of either chamber one could maintain an excess pressure there. The flow thus induced across the membrane is so small over the period of the experiment, that the level difference will not be appreciably changed.

#### Results

In the description of the results we first refer to the Nitella experiments and then these are qualitatively compared with appropriate membrane model observations.

1. The effect of varying square wave voltage:—Behaving very much like the technical rectifiers the biological objects which show directional

effects, do so after a minimum threshold value has been attained. At small plus and minus directed voltages applied to the Nitella, a symmetrical square wave was obtained for either direction, as in fig. 4a. One also notices a rounding off of the rising and falling fronts which is usually ascribed to the presence of a capacitance (of about  $1-3~\mu F/\rm cm^2$ ). Increasing the square wave voltage still further one rather suddenly passes over a threshold into a domain of asymmetry with respect to the wave shape and the zero potential line, as shown in the

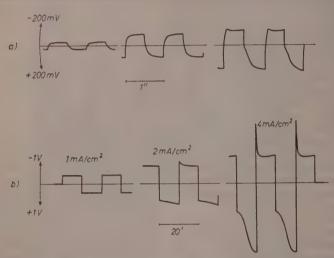


Fig. 4. The effect of increasing square wave currents. a) Nitella experiments. b) A "double membrane" model experiment. Here the middle chamber (cf. fig. 3) contained 0.1 n KCl (corresponding to the Nitella sap) and the outside chambers (corresponding to the Nitella troughs C and D) contained 0.01 n KCl. A constant pressure excess of about 2 mm of water was maintained in the middle chamber

right hand wave of fig. 4a). A characteristic feature here is a "clipping" of the top (negative) part of the square waves and the reversed S-shaped wave moving downward (positive).

A comparison with the correspondingly performed experiments on the membrane model (see fig. 4b) shows essentially the same behavior as regards the sudden appearance of asymmetrical wave forms with increased applied square wave voltages. The main difference is the absence of rounded off portions. If one imagines some kind of damping element present in the membrane, which chops off the corners and the rising brief transients of the upward wave, the agreement with the Nitella square wave distortion would become apparent.

2. Some observations on different rectification patterns:—The appearance of a certain threshold voltage at which the asymmetrical rectification patterns appear is quite typical. The fig. 5 represents what might be called a normal rectification response to a moderate voltage of applied square waves for both Nitella and the model. This "normal"

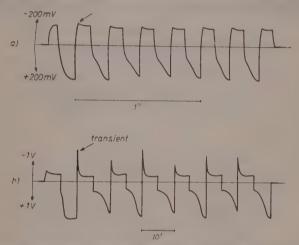


Fig. 5. Typical rectification patterns. a) Nitella (C: H<sub>2</sub>O, D: 0.1 n KCl).
b) A single membrane model experiment. –Note that the transient in b) has a small correspondence in a) (compare the arrows)

asymmetrical pattern can sometimes show very characteristic types of irregularities or "arrhythmias". It may happen that one or several waves become "rudimentary". Several of these Nitella arrythmias can be simulated with the single membrane model. One wave type on a Nitella cell is demonstrated in fig. 6a), where the second decending wave is markedly reduced. A corresponding experiment with the single model membrane is shown in the same fig. 6b). Qualitatively the main divergency lies in the much sharper transients and corners in the model experiments.

A decisive factor in the conditioning of these irregularities of the wave pattern seems to be the periodicity of the applied square wave. This is particularly evident in the membrane model. Fig. 8 may serve

as an example. Here the same amplitude was applied at frequencies of 1 p/s and of 0.5 p/s. In the former case one observes that each second descending wave becomes diminished. This abnormality is not present at the lower frequency.

3. The influence of the outside electrolytes on the Nitella rectification:—
The "clipped" rectification patterns of the Nitella discussed in the previous section have usually been obtained with "asymmetrical leads", i.e. different solutions under the electrodes C and D (for instance tap

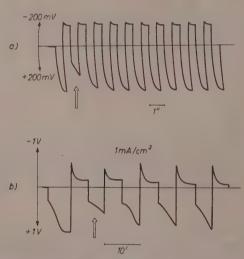


Fig. 6. Rectification patterns with "arrhythmia". a) A Nitella experiment (C: H<sub>2</sub>O D: 0.1 n KCl). b) A membrane model experiment.—Note the reduction of the second descending wave (see the arrows)

water at C and 0.01 n or 0.1 n KCl at D). Equally often, however, symmetrical arrangements with tap water at both C and D can give the same "skew" rectification waves [see fig. 4a), the most right hand wave]. This observation was first explained as being due to an "injury" of the natural membrane under one of the electrodes. In view of the fact that the "double" membrane model showed a corresponding wave (fig. 4b), it appears now more likely that some other cause of asymmetry is of importance besides the electrolyte composition of the outside medium. In this particular case it seems suggestive that the effect is related to the higher "inside" pressure, i.e. the turgor of the Nitella

sap, respectively the "preset" excess pressure of the middle chamber in the "double" membrane model [which corresponds to the conditions of the fig. 4a) and b)].

The importance of the outside electrolyte arrangement is shown clearly in the series of Nitella results depicted in fig. 7. Here the same constant current of alternating directions was applied through the Pt-electrodes in the troughs C and D. In these the electrolyte medium was consecutively changed in the order a)—d) as indicated in the

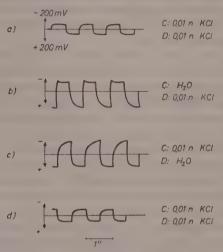


Fig. 7. The effects of varying outside media on the rectification patterns of the Nitella. The experiments were performed on the same cell in the order a) d) with the solutions in the troughs C and D as indicated in the figure

figure. With 0.01 n KCl solution at both C and D one obtains a small transmembrane resistance, as shown by the small amplitude, and hardly any rectification asymmetry [see fig. 7a)]. With low conducting tap water instead placed under C, or D, the peak to peak amplitude becomes higher and now the characteristic rectification patterns again appear. (Note that experiment b) and c) of the figure are approximately "mirror images" corresponding to the opposite positions of the media, 0.01 n KCl and tap water respectively.) Experiment d) finally demonstrates the reversibility usually obtained with this type of rectification behaviour.

These series of experiments seem to strengthen the view that the typical rectification patterns with a flat top or flat base is a phenomenon

related to a rearrangement of the ionic distribution within the (the outer?) cell membrane. How this may be brought about will now be discussed.

### Discussions

The experiments with the Nitella cells have shown the following facts.

- 1. The application of *small* alternating (plus and minus) square wave currents results in a symmetrical wave pattern response with rounded off corners, in type very much like the behaviour of a circuit containing a capacitance.
- 2. At increased square wave loads (about 200—300 mV) the responding waves become, however, quite asymmetrical and also "clipped" either on the positive or the negative phase.
- 3. Under special conditions there can also appear irregularities with respect to the amplitude, exhibited mainly by a marked reduction of one or several waves following the "Einschwingung".

The experiments with the artificial cell-membrane model has, in corresponding cases, shown very much the same features as the Nitella. The question now arises if the similarities between the different wave patterns as regards rectification etc. of the Nitella cells and of the model experiments are significant in the sense that one may suggest that the live cell phenomena and the artificial membrane behaviour have a common mechanism. As will be discussed below, the mechanism operative in the model can be fairly well described in terms of electro-osmotic effects on the ionic distribution in a charged membrane. Before suggesting the possible existence of corresponding electro-endosmotic effects in the Nitella structure it seems advisable to reexamine more closely the details of the wave patterns obtained with the Nitella, respectively the membrane model. This is best done on the two "normal" patterns of fig. 5. Here the model pattern b) can be regarded as the "ideal" one. What is missing in the Nitella pattern a)? In the main it seems to be the very transient ascending spike. At a closer examination, however, the tendency to a corresponding transient is almost constantly seen as a "notch" in the beginning of the clipped top portion (marked by the arrows in the fig. 5). This notch may be regarded as a rudimentary spike, probably chopped off by some damping element present in the Nitella structures. Tests with fast rising pulses seem to rule out any significant damping within the

measuring system. Furthermore it is known from previous results by BLINKS<sup>6</sup> and by Cole and Curtis<sup>5</sup> that there is an appreciable "capacity" present in the Nitella. Now granting the presence of a "damping element" which may explain the divergence between Nitella and the model, one may again recapitulate the similarities observed. First it is the existence in both systems of a certain threshold voltage at which asymmetrical rectification patterns appear. This must be given some significance. Second the two systems can show irregular wave sequences or "arrhythmias" which appears as a further strong argument in favour of a real relationship between the systems.

Thus having weighed the evidence available one may venture the suggestion that there is a mechanism operating behind the Nitella rectification similar to that in the artificial system. It therefore becomes justified to study the artificial membrane model somewhat closer.

Some theoretical aspects on the rectification effects in the membrane model (the "membrane oscillator"):—As mentioned already in the introduction, rectification effects are to be expected when there exists a different electrolyte composition inside and outside of a membrane, or where the ions on the two sides have markedly different mobilities within the membrane. Such effects can then be elicitated by a simple electrophoretic displacement of the ions (this is the view advanced in earlier publications by the author 11a, b). This ion displacement, or distortion of the "concentration profiles", however, can be much enhanced by a simultaneous bulk flow across the membrane resulting from electro-osmosis. Such an electro-osmotic effect is to be expected in those cases where the membrane walls are charged by the presence of fixed ions. The author has recently shown 16, 17, 18, that the coupling between ionic migration and bulk flow of the solution as such can lead to oscillatory variations of the membrane potential. (This in turn results from changes in membrane resistance caused by the variations of the direction and magnitude of the electro-osmotic bulk flow across the membrane.) The nature of these oscillations may vary from a highly damped behaviour to a practically undamped one (loc. cit.). In fig. 8 there is recorded such a membrane experiment, which demonstrates that there is a connection between the potential wave (i.e. "rectification pattern"), the membrane resistance and the hydrostatic pressure difference. In this particular case there appeared a repetitive "arrhythmia" in response to an applied symmetrical square wave current.

The tentative theory for these phenomena  $^{17,18}$  describes the essential behaviour of the ''membrane oscillator'' system by a set of simplified differential equations of the following type  $^{20}$ 

$$\int \frac{dy}{dt} = ax + by$$
$$\int \frac{dx}{dt} = cx + dy$$

Here the coefficients a, b, c, d, are dependent on the sign and magnitude of the applied current density, as well as on the properties belonging to the membrane and the geometry of the system.

In a forthcoming paper it will be shown that an expansion of the theory for the membrane oscillator leads to the prediction of the type of rectification effects

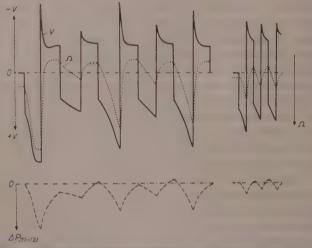


Fig. 8. A (single) membrane model experiment. Simultaneous record of a typical "rectification pattern", i.e. membrane potential (heavy line), the membrane resistance (dotted line) and the hydrostatic pressure difference (dashed line).—Note also the "alternans" rhythmicity, which disappears at the higher square wave frequency (the right hand section)

observed in experimental membrane models. Some preliminary schematical calculations by aid of the zero "isoclines" and some integral curves of the differential equation system seem to be promising (see fig. 9). The use of an analog computer has been found to be of great value in elucidating these problems, especially features like single or repetitive "arrhythmias".

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> The mathematical core of this theory on oscillatory membrane phenomena is related to K. F. Bonhoeffers's important papers on rhythmical chemical reactions [summarized in J. gen. Physiol. 32 (1948) 69].

As regards the application of these concepts on the Nitella the following may be said: It may well be that the electro-osmotic flow effects need not be indicated by any measurable change in volume or turgor, since it may be a question of displacement of quite small

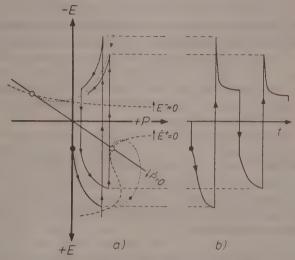


Fig. 9. A graphical derivation of the rectification pattern (semi-schematical), a) A graphical representation of a generalized form of the applicable differential equations in terms of E (the membrane potential) and P (the pressure difference).  $\dot{E}^+$  and  $\dot{E}^-$  denote the time derivative dy/dt for positive and negative currents respectively,  $\dot{P}$  denotes the time derivative dx/dt (the zero-"isoclines"). The small arrows attached to  $\dot{E}$  and  $\dot{P}$  indicate direction of positive going derivatives. Dotted lines signify two arbitrary integral curves, illustrating the general course of the "directional field" to which the E (and P) variation has to comform (the "path" in full lines with arrows). b) The E versus time variation, i.e. the "rectification pattern", released from the "E-P path" of a)

volumes of liquid to and through the membrane pores. If these pores, however, are relatively few and narrow, a high linear velocity of the bulk flow will still result. As the main effect of the electro-osmosis is due to its velocity, and not to its total volume, the influence upon the ionic distribution may still be appreciable. Thus the critical attitude of Blink's, as referred too in the introduction, that the electro-endosmosis is an unimportant or an unphysiological factor in the electrical effects of the Nitella may be invalid. At any rate, the effects need

not be placed beyond the physiological range because the currents applied were, on the average, of the same order as those applied to elicit propagated action potentials (many of the cell showed regular irritability even after prolonged rectification experiments).

In conclusion it may be suggested that the electrical rectification effects displayed by the Nitella towards increasing positive and negative current densities depend on ion displacements in some critical membrane (the outer membrane?). In the main, these ion displacements are caused by electro-osmotic bulk flows of alternate directions, sweeping in or depleting ions from the surrounding sap and external solution respectively. As this hypothesis is based on indirect and circumstantial evidence it is obvious that further work is necessary before a final decision can be made.

Continued work has shown that the presence of a constant, superimposed positive current can round off the sharp corners and remove the "transients" in the membrane model (cf. fig. 5 and 6) and thus bring the behaviour of the model into complete agreement with that of Nitella. Corresponding results were obtained with the analog computer. The assumption of special "damping elements" in the Nitella is accordingly not necessary.

Physiological Institute, University of Uppsala, Uppsala, Sweden

# Catalytic Activity of a Graded Set of Charcoals for the Hydrogen-Deuterium Equilibration and the ortho-para Hydrogen Conversion and Electron Spin Resonance

By

#### JOHN TURKEVICH<sup>1</sup> and JEAN LAROCHE<sup>2</sup>

With 4 figures

(Received 7.1.58)

This investigation has been supported by the U.S.Atomic Energy Commission.

#### Abstract

A set of charcoals made by heat treatment of glucose from 380° to 950°C, were used as catalysts for the ortho-para hydrogen conversion and the hydrogen-deuterium equilibration. It was found that charcoal prepared at 605°C, having a maximum in area and minimum in width of its electron spin resonance "line" was also the most active for the ortho-para hydrogen conversion at liquid nitrogen temperatures. On the other hand it showed low activity for the hydrogen deuterium equilibration at 50°C. Furthermore the 950°C, charcoal with a broad resonance line showed low ortho-para hydrogen conversion and a high deuterium hydrogen equilibration activity.

Bonhoeffer and Harteck discovered in 1929<sup>3</sup> ortho and para hydrogen by passing ordinary tank hydrogen over charcoal at liquid nitrogen temperature and by showing that the thermal conductivity of the gas so obtained was different from that of ordinary hydrogen. The existence of the two forms of hydrogen, ortho and para, differing in nuclear spin orientation was predicted by quantum mechanics. The variation in the amounts of the two forms with temperature and the change in specific heat and hence the thermal conductivity could be calculated on the basis of quantum mechanics and statistical mechanics.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Eugene Higgins, Professor of Chemistry.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Visiting Fellow of Compagnie Nationale d'Azote.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> K. F. Bonhoeffer and P. Harteck, Naturwissenschaften 17 (1929) 182; E. Cremer, "Heterogene Ortho-Parawasserstoff Katalyse", in G. M. Schwab, Handbuch der Katalyse 3, 1–35, Springer, Wien 1943; B. M. W. Trapnell, "The Parahydrogen and Orthodeuterium Conversions and the Hydrogen Deuterium Exchange", in P. H. Emmett, "Catalysis" 3, 1–48, Reinhold, New York 1955.

Professor Bonhoeffer and Harteck's discovery was a brillant verification of these deductions from quantum mechanics.

On the other hand the mysterious nature of the catalytic action of charcoal has been a subject of numerous investigations in various centers of catalytic research. Bonhoeffer and Farkas 4 showed that the temperature dependence of the ortho-para hydrogen transformation was peculiar in that at low temperature there was high catalytic activity with a negative temperature coefficient, from 0° to 200°C, there was very low activity, and from 200°C to higher temperatures the activity went up with a positive temperature coefficient. The low temperature mechanism was shown by Wigner<sup>5</sup> to be due to perturbations caused by magnetic poles present on the surface and this was experimentally substantiated by H. S. TAYLOR and H. DIAMOND<sup>6</sup> and FARKAS and SACHSSE<sup>7</sup>. The negative temperature coefficient was ascribed to the necessity of having the ortho hydrogen adsorbed by VAN DER WAAL'S forces near the magnetic moment and the adsorbtion time decreased with increasing temperature. This point of view was further strengthened by experiments of TURKEVICH and SELWOOD 8 who showed that neither powdered free radical alpha, alpha-diphenylbeta-picryl-hydrazyl nor ZnO were effective at low temperatures in catalyzing the ortho-para hydrogen transformation, the first because of its low adsorptive power and the second because of lack of magnetic moment. If however the free radical be adsorbed on the zinc oxide, the contact body so produced had a very high catalytic activity. The charcoal might be considered as analogous to the free radical-zinc oxide system. However there was no clear cut way to characterize the magnetic moment of the charcoal surface or control its character by methods of preparation.

The high temperature mechanism was assumed to involve the dissociation of the hydrogen molecule into atoms on the surface of the charcoal and subsequent recombination to form the equilibrium mixture. The validity of this mechanism was strengthened by the findings that hydrogen deuterium equilibration took place at high temperature on the charcoal but that it does not take place at low temperature? Furthermore Burstein and Kashtanov<sup>10</sup> found that chemisorbed hydrogen at 500°C completely suppressed the hydrogen deuterium equilibration but only decreased the ortho-para hydrogen reaction.

The nature of the electrons involved in the chemisorption of hydrogen, in the dissociation of the adsorbed hydrogen molecules into atoms, in the activation of molecular species involved that brings about catalysis and the relation of the two types of mechanisms the low temperature magnetic type and the high temperature dissociative type remain to be elucidated.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> K. F. Bonhoeffer and A. Farkas, Z. Physik. Chem., Abt. B 12 (1931) 231.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> E. Wigner, Z. Physik. Chem., Abt. B 23 (1933) 28.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> H. S. TAYLOR and H. DIAMOND, J. Amer. chem. Soc. 53 (1933) 2614.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> L. Farkas and H. Sachsse, Z. Physik. Chem., Abt. B 23 (1933) 1.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> J. Turkevich and P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) 1077.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> A. Gould, W. Bleakney and H. S. Taylor, Phys. Rev. 43 (1933) 496;

A. and L. Farkas, Nature [London] 132 (1933) 894.
<sup>10</sup> R. Burstein and P. Kashtanoff, Acta physicochem. URSS 1 (1934) 465.

The use of electron spin resonance phenomenon<sup>11</sup> permits us to make a fresh attack on these problems.

When a material with unpaired electrons is placed in a magnetic field of strength H gauss, the material will absorb radiant energy of frequency  $\nu$  given by the resonance equation

$$h\gamma = g\beta H$$

where h is PLANCK's constant, g is the gyromagnetic ratio for electron spin and equal to 2 and  $\beta$  is the value of the Bohr magneton.

Free radicals such as alpha, alpha-diphenyl-beta-pieryl-hydrazyl show sharp electron spin resonance "lines 12" and charcoals heated to different temperatures if measured in a vacuum also have strong and sharp absorption "lines 13". Heat treatment to different temperatures effects the resonance absorption line in the following way: Increasing the temperature of the heat treatment increases the area under the electron spin resonance line until a temperature of 605°C. is reached when further increase in the temperature of treatment decreases the area under the curve so the that for the 950°C. charcoal the resonance is weak. The area under the "line" is a measure of the number of unpaired electrons in the material. On the other hand the width of the line at half height decreases with increasing temperature of heat treatment reaches a minimum for 605°C. charcoal and then increases again. The width is a measure of the interaction between the unpaired electrons. It was further found that oxygen broadened the "line" necessitating making the measurements in an inert atmosphere or a vacuum 14.

It is therefore proposed to investigate the relation between catalytic effect of charcoals prepared at various temperatures for the ortho para hydrogen conversion and the hydrogen deuterium equilibration and the temperature of preperation of the charcoals.

# **Experimental Procedure**

The ortho-para hydrogen conversion on charcoal at liquid nitrogen temperature was measured in a flow system Fig. 1. One stream of electrolytic tank hydrogen was passed through a ballast coil<sup>2</sup>, a rotameter<sup>3</sup> and then without further purification through the reference compartment of a Veco M-182 Thermal Conductivity Cell (Victory Engineering Corporation Union, N.J. USA.<sup>4</sup>). Another stream of hydrogen from another tank<sup>5</sup> of electrolytic hydrogen was passed

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> E. Zavoisky, J. Exper. Theoretical Physics USSR 9 (1945) 211.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> C. Townes and J. Turkevich, Phys. Rev. 77 (1950) 148.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> R. C. PASTOR, J. A. WEIL, T. H. BROWN and J. TURKEVICH, Physiol. Rev. 102 (1956) 918.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> R. C. PASTOR, J. A. WEIL, T. H. BROWN and J. TURKEVICH, "Adsorption of Gases and the Electron Spin Resonance of Sugar Charcoal", in Advances in Catalysis and Related Subjects 9, 107—113, Academic Press, New York 1957.

through a ballast coil<sup>6</sup>, another rotameter<sup>7</sup>, platinized alumina<sup>8</sup> heated to 150°C., a charcoal trap at liquid nitrogen temperature9 and again over platinized alumina at 150°C, 10. This procedure served to remove any oxygen or impurities condensible in liquid nitrogen on charcoal and to insure that the hydrogen used for catalytic studies was a 3:1 ortho-para hydrogen mixture. The stream of purified hydrogen was passed either directly through the measurement compartment of the Veco cell4 to obtain the zero conversion reading; or through an iron oxide catalyst11 at liquid nitrogen air temperature and then through the Veco cell to obtain the "complete conversion" reading; or through the charcoal catalyst chamber 12 and the thermal conductivity cell to

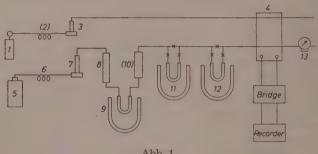


Abb. 1

determine the catalytic activity of the charcoal. The effluent gas was then passed through a water filled gas meter to determine more accurately than with the rotameter the velocity of gas flow. The two compartments of the Veco cell were made the two arms of the Wheatstone bridge and the change in resistance of the thermistor filament in the measuring compartment was recorded with a Brown Recording Potentiometer, having a twelve millivolt range. The current for the Wheatstone bridge was supplied by dry cell batteries. The apparatus was made out of copper tubing with Hoke needle valves. The sections cooled in liquid nitrogen were insulated with Monel metal tubing. Twenty ml. of charcoal were used. Before making measurements the charcoal was heated for two hours at 150°C. in a stream of purified hydrogen to remove any absorbed oxygen and moisture. The velocity of the reference stream of hydrogen was maintained at 60 ml./min. while the other stream was varied from 30 to 360 ml./min. The rate of conversion was determined as a function of hydrogen gas velocity.

The rate of hydrogen-deuterium equilibration on the various charcoals was determined in a static system. Ten milliliters of charcoal were used to just fill a glass tube, a stopcock was then sealed on and the charcoal evacuated at 350 °C. for twelve hours on a standard vacuum system consisting of a mercury diffusion pump and a liquid nitrogen trap. The reaction vessel was then filled with a 1:1 volume of deuterium-hydrogen mixture. The gases were purified by passage at room temperature over a commercial palladium-alumina (Desoxo) unit and through a liquid air trap. After filling the reaction vessel was removed to a thermostat. After appropriate times gas samples were drawn off and the H2, D2, HD analysis carried out on a Consolidated Engineering Corporation Mass Spectrometer No. 26020 of the cycloid type. Preliminary measurements showed but very slight interference of the  $HD^+$  peak by  $H_3^+$ . For instance the  $H_2$  used gave a mass 3 to mass 2 ratio of 1 to 3700 which is but slightly higher than the ratio of 1 to 1000 due to deuterium in electrolytic hydrogen. In natural hydrogen the rato of HD to  $H_2$  is 1:3000.

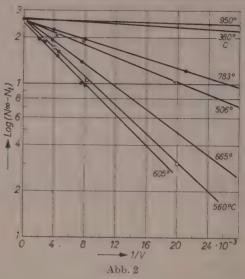
### Preparation of the Samples

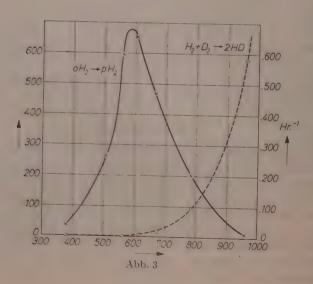
The charcoals were made from reagent grade anhydrous dextrose by heating in a porcelain evaporating dish placed in a sand bath. The temperature of the sand bath was gradually raised until a temperature of 300 °C. was reached. The char was kept at 300 °C. until gas evolution ceased. At this point the material was cooled, transfered to a glass or vycor vessel evacuated by a mercury diffusion pump for more than eight hours at successively higher temperatures to produce charcoals heat treated at 380, 506, 560, 665, 665, 785 and 950 °C.

# **Experimental Results**

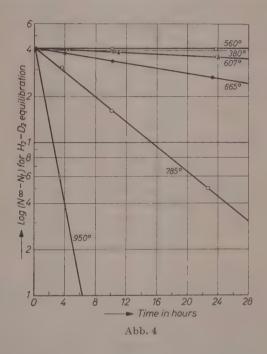
The results obtained on the catalytic conversion of ortho-para hydrogen at liquid nitrogen temperatures on the various charcoals are presented in Table 1. They are in agreement (Fig. 2) with the kinetic equation  $N_t = N_\infty (1 - e^{-\lambda t})$  where  $N_t/N_\odot$  is the percentage conversion of the ortho-para hydrogen mixture from 3:1 to 1:1 ratio, t is the time in minutes and k is the catalytic conversion velocity constant characteristic of the charcoal. The variation of this constant with heat treatment of the charcoal as given in fig. 3 shows an increase in its value as the temperature is raised from 380°C, to reach a maximum for

charcoals heat treated at 605 °C, and then it drops off to a small value at 950 °C, charcoal. The shape of this catalytic activity curve as a function of temperature treatment is similar to the one obtained on the





same charcoals in the electron spin resonance experiments. It has been shown in this and other laboratories that heat treatment of charcoals produces a sample which shows a maximum in area under the electron spin resonance "line" and a minimum in width precisely for carbons heated to 605°C. Since the area under the electron spin resonance "line" is a measure of the number of unpaired electrons and since it has been considered for a long time that the low temperature mechanism of



ortho-para hydrogen transformation is due to magnetic moments due to electrons on the surface, the variability in activity of the different charcoals which was first observed by Bonhoeffer and Harteck<sup>3</sup> has a ready explanation—charcoals heated to different temperatures and subjected to various degassing treatments have different number of unpaired electrons. The width of the electron spin resonance "line" is a measure of the localization of the electrons on the carbon surface. Work is being carried out to make quantitative, the relation between the ortho-para conversion constants for the low temperature

Table 1. Ortho-Para Hydrogen Reaction on Various Charcoals at — 195,8°C.

Charcoal	Gas Velocity in ml/min	Conversion to 1:1 Mixture
380	30	1 15
	50	6.4
506	51	62
	130	32
	230	1 24
560	50	1 88
	120	- 60
	250	35.5
	360	26.2
605	48	! 88
	52	82
	125	62
	135	61
	230	42
	295	37.4
	360	28
	470	27
663	56	71
	130	45
	260	28
785	26	71
	47	54
	125	27.5
	250	15
950	24	3

transformation and the data for the same carbons obtained from electron spin resonance measurements.

The results obtained for the rate of equilibration of a hydrogen-deuterium mixture are presented in Table 2. The kinetic expression for the catalytic reaction is again given by  $N_t = N_{\infty} \, (1 - e^{-ct})$  where  $N_t$  is the increase at time t in the concentration of HD over that originally present at time t=0,  $N_{\infty}$  is the equilibrium concentration of HD and c is the velocity constant in reciprocal hours. The hydrogen-deuterium reaction constant c depends on the temperature treatment of the carbons in an entirely different way from that of the constant k for the

Table 2. Hydrogen-Deuterium Reaction on Various Charcoals 50°C. and Total Pressure of 520 mm Hg. Initial Mixture 47°, H, 48°, D, and 5°, HD

Charcoal	Time in Hours	%H	%D	%H	D	
380	5	47	45	8		
	11	47	44	9		
	24	46	43	16		
	102	46	41	13		
560	4.4	49	46	5		
	10.45	49	46	6		
	23.45	49	45	6		
	102	48	44	8		
607	4.15	48	45	7		
	10.5	47	45	8		
	23.5	46	43	11		
	102	49	43	8		
665	4	46	45	9		
	10.25	46	41	13		
	23.25	41	39	20		
	102	33	31	36		
785	3.6	42	41	16		
	10	37	33	30		
	22.75	34	24	42		
	102	41	15	47	equilibrium	
950	3.3	30	29	41		
	9.5	27	27	46		
	22.5	27	26	47	equilibrium	
	102	27	26	47	equilibrium	

ortho-para hydrogen reaction. For the latter reaction, the constant has a maximum value for carbons treated at 605°C. This charcoal has the maximum number of unpaired oun-interacting electrons and can be considered as a giant free radical with many broken bonds on the surface. Nevertheless such a carbon has almost no activity in catalyzing the hydrogen-deuterium equilibration which necessitates the breaking of hydrogen-hydrogen bonds (Fig. 3). On the other hand the 950°C. charcoal has no activity for the ortho-para hydrogen conversion while its activity for the hydrogen-deuterium exchange is very high. Electron spin resonance measurements show that as one treats the charcoal from 605°C. to 950°C, the interaction between the electrons increases as indicated by the broadening of the electron spin resonance "line". This can be taken to indicate that the catalytic activity for the

hydrogen-deuterium equilibration and possibly for hydrogenation-dehydrogenation reactions is *not* associated with the presence of individual non-interacting electrons but rather with a pool of interacting electrons. A graded set of heat-treated charcoals offers a convenient system for the study of the interactions of electrons in these pools and determine what type of interaction leads to catalytic activity.

One of the authors, John Turkevich in presenting this scientific investigation in homage to his teacher and dear friend Professor K. F. Bonhoeffer wishes to record his gratitude for the many years of kindness and friendly advice he has received from Professor Bonhoeffer.

Frick Chemical Laboratory, Princeton University, U.S.A.

# Zum Mechanismus der Sauerstoffelektrode in alkalischem Elektrolyten

Von

#### WOLF VIELSTICH

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. 2. 58)

Die Ruhepotentiale von Sauerstoffelektroden in alkalischem Elektrolyten stellen sieh sehr langsam ein und sind sehlecht reproduzierbar. Die Potentiale liegen 100 bis 200 mV niedriger als das theoretische Sauerstoffpotential. Dennoch zeigen diese Elektroden bei kathodischer Polarisation stationäre Potentiale, die reversiblen Reaktionsabläufen entsprechen. Dieses Verhalten, sowie die Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurven bei  $H_2O_2$ -Zugabe sind weder mit dem Mechanismus einer "echten" Sauerstoffelektrode nach

$$O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$

noch mit dem Berlischen  $H_2O_2$ -Mechanismus

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$$

allein zu verstehen.

Es werden Messungen an Kohle-, Platin-, Nickel-, Silber- und Silberoxydelektroden beschrieben. In der Diskussion wird der folgende Mechanismus für Sauerstoffelektroden in alkalischem Elektrolyten vorgeschlagen:

### A. Einleitung und Übersicht

Das elektrochemische Verhalten des Sauerstoffs in wäßriger Lösung an Elektroden aus Platin, Gold, Silber oder Kohle ist wesentlich komplizierter als die elektromotorische Wirksamkeit anderer Gase, wie z. B. die von Wasserstoff. Dieses verwickelte Reaktionsverhalten hat seine Ursache in den starken Bindungskräften des Sauerstoffmoleküls. Ein Aufbrechen der Molekülbindungen gelingt erst auf dem Umweg über das  $H_2O_2$ . Durch das Auftreten von Radikalen wie  $HO_2$  und OH wird der Reaktionsablauf weiter kompliziert.

Die Bilanz der  $O_2$ -Reaktion entspricht in saurer Lösung der Gleichung  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2O$ 

bzw. in alkalischem Medium

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$

Eine Elektrode, an der diese Reaktion in vollem Umfang reversibel verläuft, entspricht der "echten" Sauerstoffelektrode. Sie müßte gegen eine Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung bei 25°C ein Potential von 1,23 V aufweisen. Die EMK einer derartigen Knallgaskette wurde bereits früher von zahlreichen Autoren¹ in saurer, neutraler und alkalischer Lösung bestimmt. Sie benutzten dabei für die Sauerstoffelektrode verschiedene Kohlesorten und eine Reihe von Metallen, vor allem Edelmetalle. Man fand bei Zimmertemperatur Spannungen zwischen 1,05 und 1,15 V und beobachtete die Entstehung von  $H_2O_2$ .

Bei stark erhöhten Temperaturen (300 bis  $1000\,^{\circ}$  C) konnte Haber  $^2$  das thermodynamisch zu erwartende Sauerstoffpotential experimentell bestätigen. Hierzu verwandte er Platin- und Goldelektroden in geschmolzenem Elektrolyten.

Die Entstehung von  $H_2O_2$  in wäßrigen Elektrolyten erschien als eine mögliche Ursache für den zu geringen Wert der Sauerstoffpotentiale. Vor allem Berl ging dieser Frage durch eine eingehende Untersuchung³ der Kohle-Sauerstoff-Elektrode in alkalischer Lösung nach. Aus Potentialmessungen bei verschiedenen Hydroxyl- und Peroxyd-Konzentrationen schloß er auf

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$$
 (2)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> R. LORENZ und H. HAUSER, Z. anorg. allg. Chemie 51 (1906) 81; G. N. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. 28 (1906) 158.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> F. Haber u. a., Z. anorg. allg. Chemie 51 (1906) 245.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> W. G. Berl, Trans. Electrochem. Soc. 83 (1943) 253.

als die einzige reversible und potentialbestimmende Reaktion. Kor-DESCH und MARTINOLA<sup>4</sup> zeigten, daß auch die Abhängigkeit des Potentials vom Sauerstoffpartialdruck an Kohleelektroden für einen Reaktionsablauf nach Gl. (2) spricht.

Das thermodynamisch zu erwartende Normalpotential dieser Reaktion beträgt nach Lewis und Randall  $E_0^{25^\circ}$  — 76 mV. Bei Einsetzen der experimentellen Werte von Berl in die Nernstsche Gleichung für das  $H_2O_2$ -Potential ergibt sich jedoch eine Abweichung von 35 bis 40 mV nach positiven Potentialen. Eine derartige Verschiebung kann durch Annahme einer zweiten potentialbestimmenden Reaktion, z. B. der direkten Reduktion von  $O_2$  zu  $OH^-$ -Ionen nach Gl. (1) oder der elektrochemischen Reduktion von  $H_2O_2$  nach der Bruttoformel

$$H_2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- \tag{3}$$

erklärt werden. So schließt neuerdings (hiner aus Messungen an Graphit- und Platinelektroden in saurem, neutralem und alkalischem Elektrolyten auf eine Überlagerung von Reaktion (2) und (3). Infolge der kleinen Austauschstromdichte von (3) wäre zu verstehen, daß die resultierende Mischspannung in der Nähe des zu Reaktion (2) gehörenden Potentials liegt.

Das Wasserstoffperoxyd, das durch die kathodische Reduktion des Sauerstoffs gebildet wird<sup>7</sup>, kann entweder rein katalytisch zerfallen oder durch elektrochemische Reaktionen verbraucht werden.

Der  $H_2O_2$ -Zerfall wird von zahlreichen Autoren<sup>8</sup> als Kettenreaktion unter Beteiligung verschiedener Radikale gedeutet. Nach Weiss<sup>9</sup> finden folgende Reaktionen an der Katalysator-Oberfläche statt:

$$\begin{split} HO_2{}^- &\to HO_2 + e^- \\ H_2O_2 + e^- &\to OH + OH^-. \end{split}$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> K. Kordesch und F. Martinola, Mh. Chem. 84 (1953) 39.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> G. N. Lewis und M. Randall, "Thermodynamics", New York 1923.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> J. Giner, erscheint demnächst in Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik. Chem.

 $<sup>^7</sup>$  Wenn die rasche katalytische Zersetzung vermieden wird, kann man durch kathodische Reduktion von Sauerstoff  $H_2 \mathcal{O}_2$  mit einer Stromausbeute bis zu 90% gewinnen. W. G. Berl, DRP 581 703.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> R. Gerischer u. H. Gerischer, Z. physik, Chom. Noue Folge 6 (1956) 178;
D. Winkelmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik, Chem. 60 (1956) 731.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> J. Weiss, Trans. Faraday Soc. 81 (1935) 1547.

Die so entstandenen Radikale 10 können die Reaktionsketten

$$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$$
  
 $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O + O_2$ 

auslösen.

Der freiwillige Ablauf der elektrochemischen Reduktion von  $H_2O_2$  [Gl. (3)] ist im allgemeinen stark gehemmt. Durch ein genügend negatives Potential wird er jedoch erzwungen. Die Reduktion von  $H_2O_2$  zu  $OH^-$ -Ionen bildet die zweite Stufe der polarographischen Reduktion von Sauerstoff (die Reduktion des Sauerstoffs zu  $H_2O_2$  [Gl. (2)] liefert die erste Stufe beim Durchlaufen der Spannung zu negativen Potentialen).

Nach Untersuchungen von Bagotzkii und Jablokowa an Quecksilber<sup>11</sup> beschreibt Frumkin<sup>12</sup> die polarographische Reduktion des Sauerstoffs wie folgt:

$$O_2 \stackrel{e^-}{\rightleftharpoons} O_2^- \stackrel{H^+}{\rightleftharpoons} HO_2 \stackrel{e^-}{\rightleftharpoons} HO_2^- \stackrel{H^+}{\rightleftharpoons} H_2O_2 \stackrel{e^-}{\Rightarrow} OH - OH^- \stackrel{e^-}{\Rightarrow} 2OH . \tag{4}$$

In saurer und schwach alkalischer Lösung bis etwa pH := 9 ist die Rückreaktion des ersten Teilschrittes stark gehemmt; dieses Verhalten ist durch den gestrichelten Pfeil angedeutet. Die Radikalionen  $O_2$ -stehen im Gleichgewicht mit  $H_2O_2$ . Da die Rückbildung von  $O_2$ -Jonen dem Quadrat der OH-Jonen proportional ist, steht für pH > 9 schließlich auch der molekulare Sauerstoff im Gleichgewicht mit  $H_2O_2$ .

Die Reduktion des  $H_2O_2$  ist in allen pH-Bereichen irreversibel. Die zugehörige zweite polarographische Stufe besitzt einen sehr flachen Anstieg zum Grenzstrom (mehr als 2 V Überspannung). Dieser Schritt kommt dem eigentlichen Aufbrechen der Sauerstoffmolekülbildung gleich; nach Frumkin wird mit negativerem Potential die O-O-Bindung immer stärker gedehnt und so schließlich eine Trennung erreicht.

Der Elektronenverbrauch pro Sauerstoffmolekül beträgt bis zum  $H_2O_2$  zwei Elektronen; für die  $H_2O_2$ -Reduktion werden noch einmal 2 Elektronen benötigt [vgl. (4)]. Aus dem Ladungsumsatz einer Sauerstoffelektrode kann man jedoch nicht auf die Vollständigkeit der Reaktion schließen. Wie Yeager u. Mitarb. <sup>13</sup>,

 $<sup>^{10}</sup>$  Die Existenz des  $HO_2$ -Radikals konnte kürzlich massenspektrometrisch nachgewiesen werden [S. N. Foner und R. L. Hubson, J. chem. Physics **21** (1953) 1608].

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> W. S. BAGOTZKII und N. E. JABLOKOWA, J. phys. Chem. SSSR 27 (1953) 1663.

<sup>12</sup> A. N. FRUMKIN, Akad. Nauk SSSR 402 (1955).

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> E. Yeager u. Mitarb., Techn. Report Nr. 4 (1954) Office of Navel Res.

sowie Kornfen. 14 und Hunger 15 betonen, ist auch bei rein katalytischem Zerfall des  $H_3O_2$  eine Stromausbeute von  $4 e^+$  pro  $O_3$ -Molekül möglich. Diese Autoren stellen sich eine Reaktionskette nach folgendem Schema vor:

$$O_{2} + H_{2}O + 2 e^{-} \Rightarrow HO_{2}^{-} + OH^{-}$$
  
 $+ HO_{2}^{-} \rightarrow OH^{-} + \frac{1}{2} O_{2}$ , (5)

Der durch Zerfall gebildete Sauerstoff reagiert erneut an der Elektrode usw. bis der gesamte zur Verfügung stehende Sauerstoff quantitativ verbraucht ist.

Die meisten der oben genannten Untersuchungen wurden mit porösen Kohleelektroden durchgeführt. In dieser Arbeit werden zusätzlich Elektroden aus porösem Sintermetall verwendet.

In der vorliegenden Arbeit soll die Frage beantwortet werden, ob die Sauerstoffelektroden in alkalischer Lösung einfache Elektroden mit nur einem potentialbestimmenden Vorgang oder Mischelektroden darstellen und welche der verschiedenen thermodynamisch möglichen Reaktionen gegebenenfalls zur Potentialeinstellung beitragen.

Zur Aufklärung des Elektrodenmechanismus wurden Potentialmessungen bei verschiedenen  $OH^+$  und  $H_2O_2$ -Konzentrationen durchgeführt. Stromspannungskurven an Kohle-, Nickel-, Silber- und platinierten Kohle-Sauerstoff-Elektroden wurden aufgenommen, dazu ergänzend mit Stickstoff beschickte Kohle- und Silberelektroden in alkalischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung durchgemessen. An Silberelektroden wurde der Übergang zur Ag<sub>2</sub>O-Elektrode studiert.

# B. Versuchsergebnisse

# Experimentelles

Die KOH- und  $H_2O_2$ haltigen Lösungen wurden aus p.a.-Chemikalien (Merck) hergestellt und mit  $\frac{n}{10}$  HCl bzw.  $\frac{n}{10} \left(\frac{n}{100}\right) KMnO_4$  auf ihren Gehalt titriort. Bei verschiedenen Messungen mußte die  $H_2\mathcal{O}_2$ -Konzentration zeitlich vorfolgt werden. Hierzu wurde in den gewünschten Zeitabständen eine Lösungsprobe abpipettiert, sofort in einem Eisbad abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und titriert.

Als Elektroden dienten sogenannte "Diffusionselektroden 16" nach Instru. Mitarbeitern. Sie bestehen aus porösen Kohle- oder Metallkörpern (meist Zylinder oder Scheiben), deren eine Seite mit dem Casraum und deren andere Seite

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> F. Kornferl, Diss. Universität Wien 1952.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> H. Hunger, Diss. Universität Wien 1954.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> A. SCHMID, Helv. chim. acta 7 (1923) 370.

mit dem Elektrolyten in Berührung stehen. Um ein Vollsaugen des Elektrodenkörpers mit Flüssigkeit zu verhindern, muß entweder die elektrolytseitige Oberfläche hydrophobiert oder das Gas unter einem gewissen Überdruck durch das Porensystem gepreßt werden. Durch die hochporöse Struktur des Elektrodenkörpers wird eine große Dreiphasengrenze geschaffen, an der die Elektrodenreaktion abläuft. Auch der Zerfallssauerstoff hat noch genugend Gelegenheit, in dem verzweigten Porensystem zu reagieren.

Die Kohleelektroden hatten Zylinderform (20 mm Durchmesser, etwa 2 mm Wandstärke und 10 cm² Oberfläche). Die hohe Porosität der von den Ringsdorffwerken bezogenen Formstücke wurde durch schnelles Erhitzen auf etwa 1000°C und anschließendes Abschrecken erzielt <sup>17</sup>. Die scheibenförmigen Metallelektroden (40 mm Durchmesser, 2 bis 3 mm Dicke, 8,5 cm² Oberfläche) wurden durch Pressen und Sintern der entsprechenden Metallpulver bestimmter Korngröße bei 500 bis 800 C hergestellt <sup>18</sup>. Die Einzelheiten dieses Verfahrens sowie die aus V2A-Edelstahl bzw. Polyäthylen hergestellten Elektrodenhalterungen werden an anderer Stelle beschrieben. Die Gase (Bomben-Sauerstoff und Stickstoff) wurden der Innenseite der Kohlezylinder bzw. einer Seite der Scheibenelektroden unter einem Überdruck von 0,8 bis 1,0 atü zugeführt. An den elektrolytseitigen Elektrodenoberflächen war ständig eine feinverteilte Blasenentwicklung sichtbar. — Die platinierte Kohleelektrode wurde durch kathodische Abscheidung (etwa 10 mA cm²) von Platin aus einer 10° gigen Platin (IV)-chlorwasserstofflösung erhalten.

Die Messungen wurden in einer normalen H-Zelle, die 500 cm³ Lösung erforderte, durchgeführt. Als Gegenelektrode diente eine Nickelelektrode oder ein Platinblech. Die Vergleichselektrode war eine HgO-Elektrode mit Zwischengefäß, die vor jeder Messung gegen eine gesättigte Kalomelelektrode geeicht wurde. Der Heber der Vergleichselektrode endete in einer Luggin-Kapillare, deren Öffnung bis dicht an die Oberfläche der Sauerstoffelektrode führte. Eine am Boden des Gefäßes angebrachte Glasfritte, die mit Stickstoff beschickt wurde, sorgte für eine gute Durchmischung der Lösung.

Sämtliche Experimente wurden bei 27 C (oder 25°C) durchgeführt, um einen zu rasehen Zerfall des  $H_2\mathcal{O}_2$  während der Messung zu vermeiden.

Für die Potentialmessungen wurde ein Ruhstratkompensator (Type TK) in Verbindung mit einem Multiflexgalvanometer benutzt. Zur Aufnahme von Potential-Zeitkurven dieute ein Philips-Kompensograph.

### I. Ruhepotentiale

# a) ohne H2O2-Zugabe

An einer mit Sauerstoff beschickten Elektrode stellt sieh in alkalischer Lösung sehr langsam (über Stunden) ein stationäres Potential ein. In dieser Arbeit wurden Elektroden mit Kohle, Niekel, Silber und

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> A. Winsel, Diplomarbeit TH Braunschweig 1953.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> K. H. FRIESE, Diplomarbeit TH Braunschweig 1956.

Platiu als aktivem Bestandteil untersucht. Es zeigte sich, daß Art und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden sowie die Versuchsdauer auf die Einstellung der schlecht reproduzierbaren Potentiale von Einfluß sind. Beim Durchmessen der Temperaturabhängigkeit traten besonders an den Metallelektroden starke Hysterese Erscheinungen auf. Die gemessenen Potentiale lagen zwischen 1000 und 1150 mV gegen eine Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung, d. h. 100 bis 200 mV niedriger als das theoretische Sauerstoffpotential nach (I. (1). Die Sauerstoffpotentiale an Silberelektroden sind relativ edel, Nickelelektroden zeigen besonders große Abweichungen vom theoretischen Wert.

### b) mit H.O.-Zugabe

Gibt man zu der Lösung definierte Mengen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, so stellen sich die Potentiale rascher ein und sind zumal an Kohleelektroden besser reproduzierbar. In Abb. 1 (8, 416) sind Ruhepotentiale von Kohle- und Silberelektroden für verschiedene KOH Konzentrationen als Funktion der H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration des Elektrolyten aufgetragen. Die Kurven für Kohle (V, VI, VII) sind der Arbeit von Bern<sup>3</sup> entnommen. Die Punkte der Kurve IV sind Meßwerte, die mit einer platinierten Kohleelektrode erhalten wurden. Die mit Ringsdorff Kohlen gemessenen Potentiale lagen zwischen den Berlischen Kurven und der platinierten Kohle. Offenbar sind bei Kohlen mit unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften auch andere Sauerstoffpotentiale zu erwarten.

Die Kurven zeigen vier charakteristische Merkmale. Im Bereich  $|H_2O_2| \ll |KOH|$  fallen die Potentiale bei Zunahme der  $H_2O_2$ -Konzentration um etwa 30 mV pro Zehnerpotenz. Dieser Verlauf entspricht der Konzentrationsabhängigkeit einer O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Elektrode nach Reaktionsgleichung (2):

$$E_{o_3/no_3}^{25^{\circ}} = -76^{5^{\circ}} - 29.5 \log \frac{a_{o_3} - a_{no_3}}{p_{o_3}} [\text{mV}].$$
 (6)

Eine Sauerstoffelektrode nach Gl. (1) würde die folgende Konzentrationsabhängigkeit verlangen:

$$E_{o_s/o_H^-}^{25\circ} = +401^{19} - 59 \log \frac{a_{o_H^-}}{p_{o_s}^{1/4}} [\text{mV}].$$
 (7)

Das Potential dürfte also in diesem Falle von der  $H_2O_3$ -Konzentration nicht abhängen.

<sup>19</sup> W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, New York 1952.

Mit abnehmender  $OH^-$ -Ionenaktivität verschieben sich die Potentialkurven zu positiveren Werten, bei Kohleelektroden in Übereinstimmung mit (6) um ebenfalls etwa 30 mV pro Zehnerpotenz. An Silberelektroden sind es 40 mV pro Zehnerpotenz und mehr<sup>20</sup>.

Zum besseren Vergleich mit den Berlschen Kurven, die bei 27° C gemessen wurden, haben auch wir diese Arbeitstemperatur gewählt. Wegen des raschen  $H_2\mathcal{O}_2$ -Zerfalls an Silberelektroden in alkalischer Lösung wäre jedoch eine tiefere Temperatur günstiger gewesen.

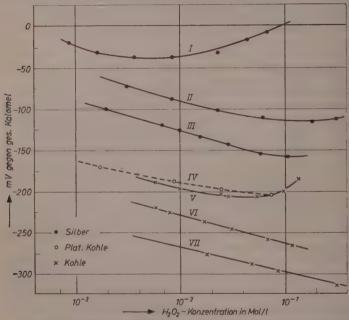


Abb. 1. Sauerstoff potentiale gegen  $H_2O_2$ -Konzentration bei 27 °C, KOH-Konzentration als Parameter: I 2,0 10  $^{-2}$  n, II 1,6 n, III 6,0 n, IV 1,6 n, V 1,2 10 $^{-1}$  n, VI 1,6 n, VII 11,4 n

Für  $[H_2O_2]\approx [KOH]$  erreichen die Potentiale ein Minimum und steigen bei weiterer  $H_2O_2$ -Zugabe schließlich wieder an. Dieser Effekt ist nach Berl³ auf die Neutralisation eines Teils der  $OH^-$ -Ionen durch die schwache Säure  $H_2O_2$  zurückzuführen.

Berechnet man aus den für Kohle erhaltenen Kurven das Normalpotential für Reaktion (2), so erhält man um etwa 35 bis 50 mV zu

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> R. S. Weisz und S. S. Jaffe, J. electrochem Soc. 93 (1948) 128.

positive Werte, verglichen mit dem aus thermodynamischen Größen berechneten Potential [Gl. (6)].

Beim Silber sind die Potentiale um mehr als 100 mV in derselben Richtung verschoben. An platinierter Kohle nehmen die Ruhepotentiale in  $H_2O_2$ -haltiger alkalischer Lösung Werte an, die zwischen den an Kohle- und Silberelektroden gefundenen liegen (vgl. auch Abb. 3).

Grundsätzlich könnte eine derartige Potentialverschiebung durch ein Konzentrationsgefälle von  $H_2O_2$  an der Elektrodenoberfläche verursacht sein. Dann müßte aber eine intensive Rührung des Elektrolyten die Potentiale stark beeinflussen. Entsprechende Versuche mit einen. Atomixmill-Rührer (Fa. Lahl K.G.) ergaben an Silberelektroden bei einer 2,5·10<sup>-3</sup> molaren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (4 n KOH) maximal 15 mV, bei 2,5·10<sup>-2</sup> m H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nur noch 2 bis 4 mV Potentialdifferenz mit und ohne Rührung. An platinierter Kohle ist der Effekt merklich kleiner und an Kohleelektroden ist er überhaupt nicht mehr zu beobachten. Wie zu erwarten, nimmt die Rührwirkung mit abnehmender H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration stark zu<sup>6</sup>. Nach diesen Versuchen sind Konzentrationsunterschiede zwischen Lösung und Elektrodenoberfläche von mehr als einer Zehnerpotenz im betrachteten Konzentrationsbereich auch an Silber schwer vorstellbar, d. h. die Potentialunterschiede gegenüber den thermodynamischen Werten [nach Reaktion (2)] müssen auf anderen Ursachen beruhen. Wie weiter unten gezeigt wird, kann die Annahme von Mischpotentialen durch eine oder mehrere Parallelreaktionen die Ergebnisse erklären.

# c) Katalytische Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Potentialeinstellung

Wasserstoffperoxyd ist in alkalischer Lösung bereits bei Zimmertemperatur und in Abwesenheit eines Katalysators instabil. Die Gegenwart von Kohle, Silber, Platin und vielen anderen Metallen bzw. Metallionen verstärkt den bereits durch  $OH^-$ -Ionen katalysierten  $H_2O_2$ -Zerfall.

Die Halbwertszeiten der Zersetzung von 2% iger  $H_2O_2$ -Lösung bei Zugabe verschiedener Kohlepulver (10 cm³/0,1 g Katalysator) sind von Hunger 15 bestimmt worden. Für pH > 13 fand er in Abhängigkeit von der  $OH^-$ -Ionenkonzentration und der Kohlensorte Halbwertszeiten im Intervall 2 Minuten  $< \tau < 2$  Stunden. Die Kurven  $\tau = f(pH)$  überschnitten sich für die einzelnen Kohlen. Ohne Katalysator lagen die entsprechenden Zeiten zwischen 10 und 20 Stunden.

Die Temperaturabhängigkeit des  $H_2O_2$ -Zerfalls in alkalischer Lösung ohne Katalysator ist sehr stark. Nach eigenen Messungen nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit von 25 auf 80°C um zwei Größenordnungen zu. In 4 n KOH fanden wir bei einer anfänglichen  $H_2O_2$ -Konzentration von  $10^{-1}$  mol/l bei 25°C  $\tau=7,5$  Stunden und bei 80°C  $\tau=5$  Minuten.

Bei Betrieb einer Sauerstoffelektrode wird auch ohne Stromfluß  $H_2O_2$  gebildet. Für die Einstellung einer stationären  $H_2O_2$ -Konzentration im umgebenden Elektrolyten und damit eines stationären Elektrodenpotentials ist die Einstellung des kinetischen Gleichgewichts zwischen  $H_2O_2$ -Bildung und -Zerfall in der gesamten Lösung notwendig.

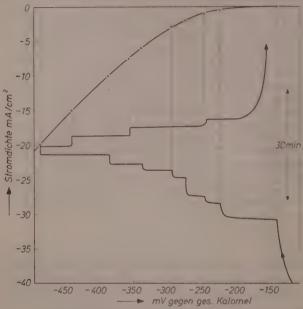


Abb. 2. Stationäre kathodische Stromspannungskurve einer platinierten Kohle-Sauerstoff-Elektrode in 6 nNaOHbei 25 °C

Dieser Vorgang kann die langsamen Einstellzeiten für stationäre Potentiale erklären (vgl. auch Abb. 2).

Die  $H_2O_2$ -Gleichgewichtskonzentration im Elektrolytenhängt von Elektrodenmaterial, pH-Wert, Stromdichte und Temperatur ab. Die stationären  $H_2O_2$ -Konzentrationen, die sich bei verschiedenen Stromdichten an perösen Kohleelektroden einstellen, wurden von Weisz und Jaffe  $^2$ 0 gemessen. Ohne Stromfluß liegen die Gleichgewichtskonzentrationen bei Zimmertemperatur und 1 bis 10 molarer KOH um  $10^{-4}$  mol $_1$   $H_2O_2$ . Ist die anfangliehe  $H_2O_2$ -Konzentration größer als die Gleichgewichtskonzentration, so durchläuft das Elektrodenpotential die in Abb. 1 wiedergegebenen Kurven entsprechend der zeitlichen Änderung der  $H_2O_2$ -Konzentration.

# II. Stromspannungskurven

# a) ohne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe

Bei der Aufnahme von stationären Stromspannungskurven an Sauerstoffelektroden in alkalischen Elektrolyten tritt bei niederen Stromdichten ein charakteristischer Knick<sup>21</sup> auf (Abb. 2 und 3). An Kohle-Sauerstoff-Elektroden ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. In Abb. 2 ist das Potential-Zeitdiagramm, wie es bei Einschalten der

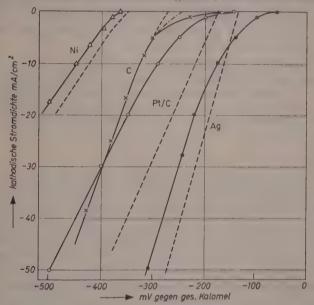


Abb. 3. Stromspannungskurven von Sauerstoffelektroden (Nickel, Kohle, platinierte Kohle und Silber) in 6 nKOH bei 25°C. ohne  $H_2O_2$ -Zugabe, ----  $10^{-1}$  m $H_2O_2$ , ----  $10^{-2}$  m $H_2O_2$ 

verschiedenen Stromstärken mit dem Philips-Kompensographen aufgenommen wurde, eingetragen. Man erkennt die langsame Potentialeinstellung im flachen Teil der Stromspannungskurve. Bei großen Stromdichten dagegen beobachtet man ein rasches Einstellen des stationären Potentials, wie es für reversible Reaktionen typisch ist.

Die Neigung der Stromspannungskurve hängt stark von der Leitfähigkeit der Lösung ab  $^{13}$ . Auch die Art der Kationen ist von Einfluß. Vergleichsmessungen

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> K. Bratzler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54 (1950) 81.

bei konstanter Leitfähigkeit ( $K=0.36~\Omega^{-1}~{\rm cm}^{-1}$ ) in 1,8 n KOH ( $a_{0H}^-=1.52$ ), 2,6 n NaOH ( $a_{0H}^-=1.95$ ) und 3,8 n LiOH ( $a_{0H}^-=1.82$ ) zeigten, daß bei KOH als Elektrolyt die Polarisation im geraden Teil der Stromspannungskurve um etwa 15% geringer ist als bei NaOH und LiOH, obwohl die  $OH^-$ -Ionenaktivität der KOH am schwächsten ist. Bei derselben Kationenart, konstanter Leitfähigkeit oder konstanter Ionenstärke ist die  $OH^-$ -Ionenaktivität entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Entsprechende Untersuchungen mit Hilfe instationärer Impulsmethoden sind geplant.

Den Einfluß des Elektrodenmaterials auf Lage und Gestalt der Stromspannungskurven zeigt Abb. 3. Die Reihenfolge Nickel, Kohle, platinierte Kohle, Silber stimmt mit der Verschiebung der Ruhepotentiale in  $H_2O_2$ -haltiger Lösung überein.

Für die unterschiedliche Steilheit der Stromspannungskurven ist u. a. auch das Verhältnis effektive Oberfläche (Ausdehnung der Dreiphasengrenze) zu geometrischer Oberfläche von Bedeutung. Dieses Verhältnis und darüber hinaus die relative Aktivität der Einzelzentren sowie deren Verteilung sind für die hier untersuchten Elektroden unbekannt. Für die Aufgabenstellung der Arbeit ist dieser Mangel jedoch unerheblich.

# b) $mit H_2O_2$ -Zugabe

Durch Zugabe von  $H_2O_2$  zum Elektrolyten kann der Knick in den Stromspannungskurven zum Verschwinden gebracht werden (Abb. 3). Die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung entspricht der bei hohen Stromdichten ohne  $H_2O_2$ -Zusatz (Abb. 2). Bei Silber und Platin als aktivem Elektrodenbestandteil ist der Kurvenverlauf über einen weiten Kennlinienbereich steiler und zu positiveren Potentialen verschoben als ohne  $H_2O_2$ -Zugabe. Bei Kohle-Sauerstoff-Elektroden wird in der Nähe des Ruhepotentials, wo die Gegenreaktion die Stromspannungskurve noch entscheidend mitbestimmt, die Kennlinie gestreckt. An Silber und Platin bewirkt die stark katalysierte  $H_2O_2$ -Zersetzung offenbar eine Erhöhung der Sauerstoffaktivität an der Dreiphasengrenze.

Auffallend ist, wie stark die Stromspannungskurve der Nickel-Sauerstoff-Elektrode zu negativen Potentialen verschoben ist [das reversible Potential von Reaktion (2) liegt für 6 nKOH und  $10^{-1}$  m $H_2O_2$  bei otwa — 325 mV gegen ges. Kalomel]. Dennoch hat die Nickel-Sauerstoff-Elektrode sogar technische Bedeutung. Im Baconschen  $H_2/O_2$ -Knallgaselement  $^{22}$  werden bei Temperaturen über 200 °C an Elektroden aus porösem Sinternickel Stromdichten bis zu 1 Amp/cm² ermöglicht.

Bei  $H_2O_2$ -freien Lösungen ist der anodische Ast der Stromspannungskurven im allgemeinen bedeutend flacher als der kathodische Ast

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Ind. Engn. Chem., October 1954, S. 11 A.

(vgl. Abb. 7). Bei  $H_2O_2$ -haltigen Lösungen ( $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  m) dagegen ist die Polarisation von gleicher Größenordnung. Diese der anodischen Oxydation von  $H_2O_2$  entsprechenden Teilkurven sind hier nicht näher untersucht.

# c) nur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Depolarisator

Die Aufnahme von Stromspannungskurven ohne Sauerstoffzufuhr in  $H_2O_2$ -haltiger Lösung diente der Vervollständigung des experimentellen Bildes. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden die Elektroden

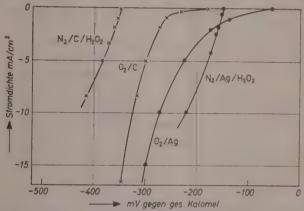


Abb. 4. Stromspannungskurven der Systeme  $N_2/4g$  0,2 m  $H_2O_2$  3,6 n KOH und  $N_2/C/0,2$  m  $H_2O_2/6$  n KOH, verglichen mit  $O_2/4g$  3,6 n KOH und  $O_2/C$ ,6 n KOH bei 25 °C

mit Stickstoff beschickt und der noch vorhandene Sauerstoff durch kathodische Reduktion entfernt. Die nach Zugabe von  $H_2O_2$  erhaltenen Stromspannungskurven sind in Abb. 4 aufgetragen. Die Silberelektrode zeigt eine ähnliche Stromspannungskurve wie bei Sauerstoffbeschickung und  $H_2O_2$ -haltiger Lösung (Abb. 3). An Kohleelektroden dagegen wird der potentialbestimmende Mechanismus durch Sauerstoffentzug offenbar stark beeinflußt.

# III. Übergang zur Silberoxydelektrode

Wird eine Silberelektrode in alkalischer Lösung anodisch belastet, so bildet sich mit praktisch 100% iger Stromausbeute Silberoxyd,  $Ag_2O$ . Derartige  $Ag_2O$ -Elektroden zeigen gut reproduzierbare Potentiale ohne Hystereseerscheinungen beim Durchmessen der Temperatur-

abhängigkeit  $^{23}$ . Die experimentellen Potentiale stimmen gut mit den thermodynamischen überein. Letztere lassen sich zum Beispiel aus der Bildungsenergie des  $Ag_2O$  und deren Temperaturabhängigkeit berech-

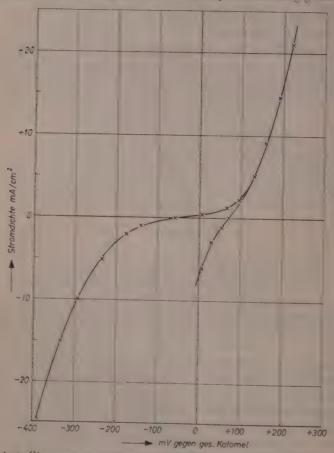


Abb. 5. Übergang einer Silber-Sauerstoff-Elektrode in eine  $Ag_2O$ -Elektrode durch anedische Polarisation, 3.6 uKOH und 25 °C

nen. Den 2395 cal/mol der Reaktion 2  $Ag + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons Ag_2O$  bei 25 °C entsprechen 52 mV. Subtrahiert man diesen Betrag von dem theoretischen Sauerstoffpotential in alkalischer Lösung, so erhält man

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> W. J. Hamber und D. N. Craig, J. electrochem. Soc. 104 (1957) 206.

 $E_0^{25^\circ}=+398-52=+346~\mathrm{mV}$ als Normal<br/>potential der  $Ag_2O\text{-Elektrode}.$ 

In Abb. 5 ist gezeigt, wie bei anodischer Polarisation die Stromspannungskurve sich um etwa 200 mV zu positiveren Potentialen verschiebt. Die "normale" Silber-Sauerstoff-Elektrode (ohne Bildung

definierter Oxyde wie  $Ag_2O$ ) besitzt praktisch nur einen negativen Kennlinienast; dieser wird stark von der  $H_2O_2$ -Konzentration des Elektrolyten beeinflußt. Die Gestalt der  $Ag_2O$ -Stromspannungskurven ist unabhängig von der  $H_2O_2$ -Konzentration, d. h. das elektrochemische Geschehen ist durch  $Ag_2O$ -Bildung und -Reduktion bestimmt.

In Abb. 6 ist zu sehen, wie durch einen anodischen Stromstoß von  $12 \text{ mA/cm}^2 \cdot 15 \text{ Minuten bei konstanten Potentialen eine } Ag_2O\text{-Elektrode aufgebaut wird. Anschließend wurde die Elektrode mit <math>12 \text{ mA/cm}^2$  kathodisch belastet. Nach 15 Minuten, das heißt nach Abbau der letzten Schicht  $Ag_2O$  springt das Potential auf den kathodischen Ast der normalen Silber-Sauerstoff-Elektrode über.

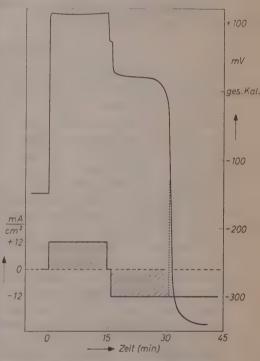


Abb. 6. Bildung und Abbau einer  $Ag_2O$ -Elektrode durch anodischen bzw. kathodischen Stromimpuls. 3,6 n KOH, 25°C

### C. Diskussion

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß die untersuchten Elektroden aus Kohle, platinierter Kohle, Silber und Niekel in alkalischem Elektrolyten bei Sauerstoffbespülung als Sauerstoffelektroden arbeiten. Sie stellen zumindest bei Belastung (bzw. bei  $H_2O_2$ -Zugabe) definierte Potentiale ein und lassen Stromdichten zu, die mit den bei Wasserstoffelektroden ähnlicher Porosität zu erzielenden vergleichbar sind.

Sehr wahrscheinlich katalysieren noch weitere Metalle die kathodische Auflösung von Sauerstoff, so mit Sicherheit Gold<sup>6</sup> und die Reihe der Platinmetalle. Offenbar ist die Gruppe der Elektronenleiter, die Sauerstoff mittelstark chemisorbieren, besonders geeignet.

Die Abhängigkeit der Potentiale von der  $OH^-$ - und  $HO_2^-$ -Ionenkonzentration, sowie der Einfluß des Sauerstoffdrucks kann durch den Berlschen Mechanismus [Gl. (2)]

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$$

gedeutet werden. Die niedrige  $H_2O_2$ -Gleichgewichtskonzentration (10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-5</sup> mol l) bedingt nach Gl. (6) eine Verschiebung der Ruhepotentiale nach relativ positiven Werten. Auch die langsame Einstellung der Ruhepotentiale, die Hysterese-Erscheinungen beim Durchmessen der Stromspannungskurven, sowie der charakteristische Knick der Kennlinien bei geringen Stromdichten sind durch die Änderung der  $H_2O_2$ -Konzentration an der Elektrodenoberfläche und im Elektrolyten zu erklären  $^{21}$ ,

Die Annahme der Berl-Reaktion als einzigem potentialbestimmendem Vorgang reicht jedoch im allgemeinen  $^{24}$  zur Deutung der experimentellen Befunde nicht aus. Dies geht besonders aus den Messungen mit  $H_2\mathcal{O}_2$ -Zugabe hervor. Die Differenz der gemessenen Potentiale gegenüber den nach (6) berechneten beträgt bei Kohleelektroden bereits 35 bis 50 mV, bei Silberelektroden sogar mehr als 100 mV. Die Versuchsergebnisse stützen daher die von Giner  $^{25}$  vertretene Auffassung, daß die Sauerstoffelektroden Mischelektroden mit mehr als einer potentialbestimmenden Reaktion darstellen.

Als potentialbestimmende Nebenreaktionen zur Berl-Reaktion [Gl. (2)] sollen die folgenden 3 Reaktionen diskutiert werden:

a) Die elektrochemische Reduktion von  $H_2O_2$  nach Bruttoformel (3)

$$H_2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$$
.

 $<sup>^{24}</sup>$ Nach den Untersuchungen von Ва<br/>Gotzkii und Јавьокома  $^{11}$ sowie Ковута [J. Koryta, Coll Czech, Chem. 18 (1953)<br/> 21] und Kern [D. M. H. Kern, J. Amer. chem. Soc. 76 (1954)<br/> 4208], stellt die Quecksilberelektrode in alkalischer  $H_2\mathcal{O}_2$ -Lösung eine Einfachelektrode nach Berl [Gl. (2)] dar. Zumindest sind eventuelle Nebenreaktionen so stark gehemmt, daß sie nicht nachweisbar sind.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> J. GINER, Metalloberfläche 11 (1957) 77.

b) Die direkte und vollständige Reduktion des Sauerstoffs nach Gl.  $(1)^{26}$ 

$$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^-$$
.

c) Die Reduktion intermediär gebildeter Metalloxyde bzw. chemisorbierten Sauerstoffs

$$M - O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons M + 2OH^-$$
.

Die elektrochemische Reduktion von  $H_2\mathcal{O}_2$  a) könnte z. B. als Kettenreaktion unter der Mitwirkung von OH-Radikalen ablaufen. Kolthoff und Jordan  $^{28}$  nehmen hierfür die bei der Sauerstoffreduktion gebildeten  $\mathcal{O}_2$ -Jonen als Starter an:

$$\begin{array}{lll} O_2^- + H_2 O_2 \to O_2 + OH + OH^- \\ OH + & e^- & \to OH^- \\ O_2 & + & e^- & \to O_2^- \end{array}$$

Nach den polarographischen Erfahrungen ist diese Reaktion, deren Normalpotential in alkalischer Lösung bei  $\pm$  943 mV gegen Wasserstoff liegt, jedoch kaum als die maßgebliche zweite Teilreaktion anzusehen. Die Reduktion von  $H_2O_2$  ist nicht nur an Quecksilber, sondern auch an Platin und Gold stark gehemmt (mit mehr als 2 V Überspannung <sup>29</sup>).

Reaktion b) fordert ebenso wie Reaktion a) eine Trennung der O-O-Bindung, während beim Berl-Mechanismus das  $O_2$ -Molekül als Ganzes reagiert. Die Aufspaltung der Molekülbindung ist wegen des großen Betrages der aufzubringenden Energie (110 keal/Mol Sauerstoff) sehr erschwert. Die Reduktion des Moleküls zu  $IIO_2$ -bzw.  $IIO_2$ -wird daher bevorzugt und Reaktion b) ist als unwahrscheinlich anzusehen.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Nach Bockers<sup>27</sup> ist unter hinreichend sauberen Bedingungen auch eine Einfachelektrode mit Reaktion (1) als potentialbestimmendem Vorgang möglich — zumindest in saurem Elektrolyten. So fand er zusammen mit Hug mach ausgedehnter kathodischer und anodischer Vorelektrolyse mit Hilfselektroden an Platin in Schwefolsäure bei 25°C ein Potential von 1,20 V gegen eine Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung.

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> J. O'M. Bockris, "Modern Aspects of Electrochemistry", S. 226.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> J. Kolthoff und J. Jordan, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 4801.

 $<sup>^{29}</sup>$  Die  $H_2O_2\text{-Reduktion}$  ist eine der wenigen Reaktionen, bei der kein pelarographisches Maximum auftritt.

Beim  $H_2O_2$  liegt die O-O-Bindung bereits in gelockerter Form vor. Wie erschwert die Spaltung der Bindung auch in diesem Falle noch ist, zeigt die oben erwähnte Hemmung von Reaktion a). Der katalytische Zerfall von  $H_2O_2$  bildet einen Ausweg. An Elektroden, die diesen Zerfall katalysieren, wird die O-O-Bindung nach der Bruttogleichung  $M-H_2O_2 \to M-O+H_2O$  getrennt.

Im einzelnen sind verschiedene Teilschritte denkbar. Bockris und Oldfield 30 nehmen die Zwischenstufe von OH-Radikalen an:

$$M-H_2O_2 \rightarrow 2\; M-OH \rightarrow M-O\; + H_2O.$$

YEAGER und Mitarb. 13 vertreten die Ansicht, daß die  $HO_2^-$ -Ionen direkt zu  $OH^-+1/2$   $O_2$  zerfallen [vgl. (5)].

Der beim  $H_2O_2$ -Zerfall gebildete chemisorbierte Sauerstoff ist elektrochemisch relativ leicht zugänglich (Reaktion c). Derartige Sauerstoffmetallverbindungen mit undefiniertem stöchiometrischem Verhältnis nehmen eine Zwischenstellung zwischen freiem atomarem Sauerstoff und Oxyden wie  $Ag_2O$  und HgO ein. Während diese Oxyde wohl definierte Bindungsenergien und Elektrodenpotentiale zeigen, ist bei den an Reaktion c) beteiligten Sauerstoffbelegungen die Potentialdifferenz gegenüber dem theoretischen Sauerstoffpotential nach Gl. (1) unbestimmt und sehr unterschiedlich. Die große Affinität des Sauerstoffs zu den betrachteten Katalysatoren (Silber, Platin, Nickel, Kohle) spricht für Mechanismus c). Die Kombination von Berl-Reaktion und Reaktion c) würde dem folgenden Schema entsprechen:

$$\begin{array}{cccc} O_2 + H_2O & + 2 \ e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^- \\ & & & & & & & & & & & & \\ HO_2^- + H^+ & \rightleftharpoons H_2O_2 & & & & & & \\ H_2O_2 + M & \rightarrow M - O + H_2O & & & & & \\ M - O + H_2O & + 2 \ e^- \rightleftharpoons M + 2 \ OH^- & & & & & & \end{array} \tag{8}$$

Neben der elektrochemischen Reaktion ist auch die Rückbildung von molekularem Sauerstoff nach  $2\,M-O \rightarrow 2\,M+O_2$  möglich. Dieser reagiert gegebenenfalls an der Elektrodenoberfläche weiter oder aber diffundiert ins Innere der Lösung. Die Überlagerung <sup>31</sup> der beiden Teilreaktionen zur Stromspannungskurve der  $O_2/H_2O_2$ -Mischelektrode

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> J. O'M. BOCKRIS und Lf. OLDFIELD, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 249.
<sup>31</sup> C. WAGNER und W. TRAUD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938) 391.

ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Beim Ruhepotential wird anodisch  $H_2O_2$  oxydiert (Teilstrom a) und kathodisch die Sauerstoffbelegung der Elektrode zu  $OH^-$ -Ionen reduziert (Teilstrom b). Bei Abnahme der  $H_2O_2$ -Konzentration im Elektrolyten verschiebt sich die linke Stromspannungskurve nach positiven Potentialen und der anodische Ast wird gleichzeitig flacher. Beide Effekte bewirken eine

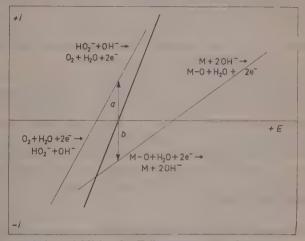


Abb. 7. Addition der Teilstromspannungskurven

Verschiebung des Ruhepotentials der Mischelektrode ebenfalls nach positiven Werten.

Bei dem obigen Mechanismus sind Ruhepotential und Austauschstromdichte (d. h. Steilheit) der Gesamtstromspannungskurve durch drei Größen bestimmt:

- 1. durch die Austauschstromdichte der Berl-Reaktion an der betreffenden Elektrode,
  - 2. durch die Austauschstromdichte der Elektrodenreaktion e) und
  - 3. durch das Gleichgewichtspotential von Reaktion c).

Silber ist ein guter Katalysator für den  $H_2O_2$ -Zerfall und besitzt eine große Austauschstromdichte für Reaktion c) (vgl. Abb. 4), während Kohle beide Vorgänge nur mäßig katalysiert. Platin nimmt in seiner Wirksamkeit eine Mittelstellung ein. Beim Nickel liegt das Gleichgewichtspotential von Reaktion c) offenbar negativer als das Berl-Potential (siehe Abb. 3). Bei  $H_2O_2$ -Zugabe verschieben sich daher

Ruhepotential und Stromspannungskurve in positiver Richtung. Die Folge Nickel, Kohle, platinierte Kohle, S'lber für Ruhepotentiale und Stromspannungskurven der  $O_2/H_2O_2$ -Mischelektrode (Abb. 3) ist damit verständlich.

Während sich die oben diskutierten Sauerstoffbelegungen in Gegenwart von Sauerstoff ohne merkliche Hemmung ausbilden, ist die Entstehung von  $Ag_2O$  bei Normaltemperatur nur durch anodische Polarisation möglich (Abb. 6). Die Stromspannungskurve der Reaktion e) für  $Ag_2O$  ist sehr steil, und die Berl-Reaktion wird entweder nicht katalysiert oder ist stark gehemmt. Das Ruhepotential ist identisch mit dem thermodynamischen  $Ag_2O$ -Potential.

Die  $Ag_2O$ -Elektrode stellt also praktisch eine Einfachelektrode nach Reaktion c) dar, das System  $O_2/Hg$  bzw.  $O_2/H_2O_2/Hg$  eine Einfachelektrode mit rein Berlschem Mechanismus (s. Fußnote 24). Die Sauerstoffelektroden mit Kohle, Niekel, Platin oder Silber als aktivem Bestandteil können für alkalische Elektrolyten mit dem obigen Mechanismus einer Mischelektrode [Gl. (8)] befriedigend beschrieben werden. Ob an anderen Katalysatoren die Beteiligung anderer möglicher Teilschritte [z. B. die  $H_2O_2$ -Reduktion nach Reaktion a)] einzuschließen ist, bleibt offen.

Für anregende Diskussionen danke ich Herrn Prof. M. v. STACKELBERG sowie den Herren Prof. E. Justi, Dr. H. Spengler und Dr. A. Winsel. Ebenso möchte ich Herrn Dr. H. Tramm für die Unterstützung der Arbeit meinen herzlichen Dank sagen.

Institut für physikalische Chemie, Bonn und Forschungsstelle für Physik und phys. Chemie der Ruhrchemie AG., Oberhausen-Holten

# Die elektrische Leitfähigkeit von AgJ-Mischkristallen

Vor

K. WEISS, W. JOST und H. J. OEL

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9.1.58)

Es werden Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen  $AgJ-CdJ_2$ ,  $AgJ-PbJ_2$ ,  $AgJ-Ag_2Se$ , AgJ-KJ mitgeteilt.

### 1. Das System $\beta$ -AgJ/CdJ<sub>2</sub>

Messungen der Leitfähigkeit von Silberjodid mit Cadmiumjodid-Zusatz erweisen sich als ungeeignet. Die Leitfähigkeitskurven zeigen keinen einheitlichen Charakter<sup>1</sup> (Abb. 1).

Mit mehr als 0.5 Mol-% Cadmiumjodid fallen die Kurven für tiefere Temperaturen sehr steil ab. In Übereinstimmung mit analogen Systemen wird dieser Effekt vermutlich durch eine orientierte Abscheidung des schlecht leitenden  $CdJ_2$  bewirkt  $^{2,3,4,5}$ .

# 2. Das System $\beta$ - $AgJ/PbJ_2$

Bleijodid ist zu 5 Mol-% mit Silberjodid mischbar. Für 0,8 bis 5 Mol-%  $PbJ_2$  in AgJ läßt sich die Leitfähigkeit darstellen durch

$$\sigma = A \; x_{PbJ_z} \exp \left(-\; 10\,000/RT\right).$$

 $x_{PbJ_2}$  = Molenbruch des Bleijodids (Abb. 2). A ist eine Konstante<sup>6</sup>.

In diesem Bereich steigt die Leitfähigkeit proportional mit der zugegebenen Menge Bleijodid und wird durch die Silberionenlücken bewirkt. Für große Zusätze ist die Proportionalität nicht mehr streng

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. Tubandt, Landolt-Börnstein, 5. Aufl. I. Erg.-Bd. S. 594.

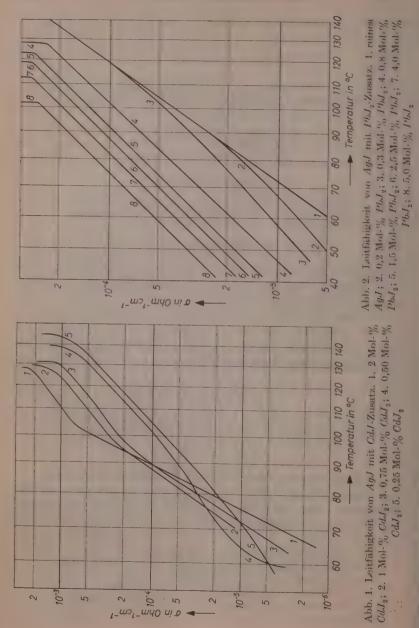
<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> E. Koch und C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. В 38 (1938) 295.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> J. Teltow, Ann. Physik (6) 5 (1949) 63, 71.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> C. Tubandt und F. Lorenz, Z. physik. Chem. 87 (1914) 561.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> C. Wagner und E. K. Zimens, Acta chem. scand. 1 (1947) 539.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> W. Jost und K. Weiss, Z. physik. Chem. Neue Folge 2 (1954) 112.



erfüllt, wie sich zeigt, wenn man Isothermen der relativen Leitfähigkeit (bezogen auf die Leitfähigkeit des reinen AgJ) gegen die Zusatz-konzentration aufträgt<sup>7</sup> (Abb. 3).

Die Abweichungen dürften nach Stasiw und Teltow<sup>8</sup> in erster Linie durch Assoziation der Bleiionen mit den Silberionenlöchern zu deuten sein.

Bei niederen Konzentrationen geht die Störleitung in die Eigenleitung über; Kurven für 0.2 und 0.3 Mol- $^{\circ}_{0}$   $PbJ_{2}$  der Abb. 2. Für noch kleinere Zusätze ergibt sich dabei

ein Kurvenverlauf wie in Abb. 4.

Die Isothermen der relativen Leitfähigkeit<sup>9,10</sup> zeigen für diese sehr geringen Zusätze ein Minimum (Abb. 5).

Dieses Verhalten dürfte wie beim  $AgBr^{3,10}$  sein, daß nämlich Silberionen im Zwischengitter beweglicher als die Silberionenlöcher sind. Ein kleiner Zusatz von Bleijodid erhöht die Zahl der Löcher, vermindert aber nach dem Massenwirkungsgesetz die Zahl der Silberionen im Zwischengitter. Für größere Zusätze überwiegt die Zunahme der Löcher, da das Produkt aus den Konzentrationen der beiden Fehlstellen konstant bleibt.

Im Polarisationsmikroskop zeigt  $\beta$ -Silberjodid mit Zusätzen von Bleijodid oder Cadmiumjodid Doppelbrechung, liegt also in der hexagonalen  $\beta$ -Modifikation vor. Mit Vergrößerung des Zusatzes fällt der Umwandlungs-

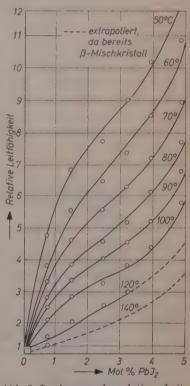


Abb. 3. Isothermen der relativen Leitfähigkeit von AgJ mit  $PbJ_2$ -Zusatz

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B 32 (1936) 447.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> O. Stasiw und J. Teltow, Ann. Physik. (5) 40 (1941) 181.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> C. Wagner und K. Grünewald, Z. physik. Chem., Abt. B 40 (1938) 455.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> I. EBERT und J. TELTOW, Ann. Physik (6) 15 (1955) 268.

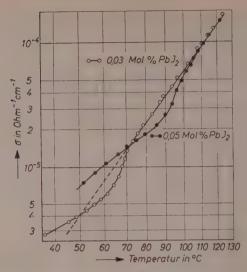


Abb. 4. Leitfähigkeit von  $\beta$ -AgJ mit geringem Zusatz von  $PbJ_2$ 

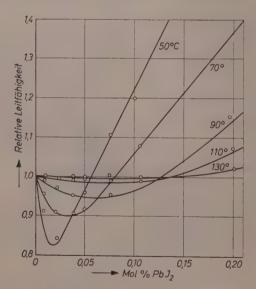


Abb. 5. Isothermen der relativen Leitfähigkeit von AgJ mit kleinen  $PbJ_2$ -Zusätzen

punkt<sup>4</sup> von 144,6°C beim reinen AgJ zu niederen Temperaturen. Man erkennt die Phasenumwandlung an dem Abbiegen der Leitfähigkeitskurven<sup>11,12,13</sup> am oberen Ende des Diagramms in Abb. 2. Diese Temperatur läßt sich im Polarisationsmikroskop bestimmen (Abb. 6).

Die Größe der Leitfähigkeitsänderung bei der Umwandlung ist ebenfalls vom Zusatz abhängig (Abb. 7).

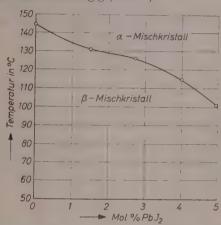


Abb. 6. Temperatur der Phasenumwandlung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -AgJ bei Zusatz von  $PbJ_2$ .

(Zur Struktur von  $\beta$ - und  $\alpha$ -Ag vgl. Beschriftung zu Abb. 10)

# 3. Das System $\beta$ - $AgJ/Ag_2Se$

Für den Einbau zweiwertiger Anionen wurde  $Ag_2Se$  verwandt, obwohl diese Verbindung keine definierte Zusammensetzung hat, und nicht  $Ag_2S$ , da das Schwefelion klein ist und nur schlecht einen Jodionenplatz ausfüllen kann. Das Radienverhältnis beträgt, Jodion: Selenion = 1,23; Jodion: Schwefelion = 1,67. Für Zusätze zwischen 0,5 und 1 Mol-% ändert sich die Leitfähigkeit mit der Zusatzkonzentration praktisch nicht (Abb. 8).

Für kleinere Konzentrationen ist eine solche Änderung zu erkennen (Abb. 9).

Die Kurven zeigen einen Knick, so daß für die Leitfähigkeit dargestellt durch das obere Kurvenstück gilt

$$\sigma_1 = A_1 \, x_{Ag_2Se} \exp \left(-15400/RT\right)$$

<sup>11</sup> G. v. Hevesey, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34 (1928) 463.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> K. Weiss, Diplomarbeit, Göttingen 1954.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> W. JÄNICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 186.

und für das untere Kurvenstück

$$\sigma_2 = A_2 x_{Ag_3Se} \exp{(-7150/RT)}.$$

Wie Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop zeigen, gilt der erste Ausdruck im Bereich der hexagonalen  $\beta$ -Phase und der zweite im Bereich der kubischen  $\beta'$ -Phase.

Die Temperatur der Phasenumwandlung von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase wird durch den Zusatz Silberselenid herabgesetzt, wie auch aus den Leitfähigkeitskurven ersichtlich ist (Abb. 10).

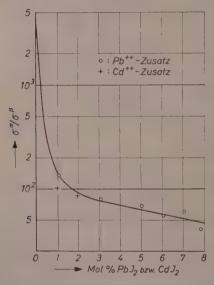


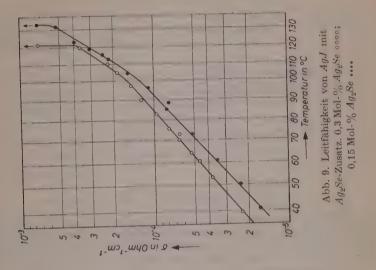
Abb. 7. Verhältnis der Leitfähigkeit von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -AgJ beim Zusatz von  $PbJ_2$  ooo bzw.  $CdJ_2$  ++++

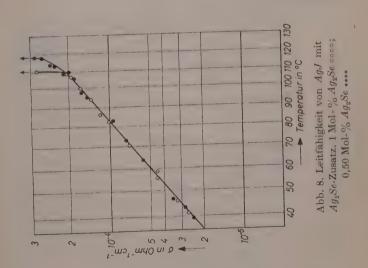
### 4. Das System $\beta$ -AgJ/KJ

 $\beta$ -AgJ mit einem Zusatz von 0,5 Mol-% KJ zeigt Doppelbrechung. Die Leitfähigkeit ist gegenüber der des reinen  $\beta$ -AgJ praktisch unverändert und läßt sich von 50°C bis 140°C darstellen durch

$$\sigma = 5 \cdot 10^4 \exp{(-15\,600/RT)}.$$

Dabei stimmen sowohl der Vorfaktor als auch der Energieausdruck in der Exponentialfunktion innerhalb der Meßfehler mit den Messungen an reinem Silberjodid überein.





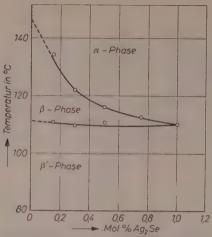


Abb. 10. Die verschiedenen Phasen des AgJ beim Zusatz von  $Ag_2Se$ ;  $\alpha$ -Phase: kubisch innenzentrierte Anionengitter mit statistischer Verteilung der Kationen auf die zahlreichen Zwischengitterplatten, nicht doppelbrechend;  $\beta$ -Phase: Wurtzitstruktur, oder hexagonale  $\beta$ -Phase, doppelbrechend;  $\beta$ '-Phase: Zinkblendestruktur, oder kubische  $\beta$ -Phase, nicht doppelbrechend

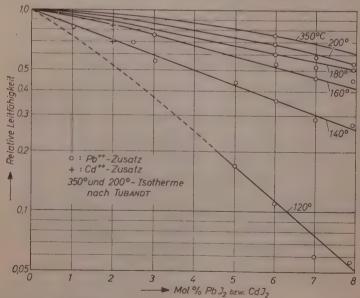


Abb. 11. Leitfähigkeit von  $\alpha$ -AgJ mit Zusätzen von  $CdJ_2$  ++++ bzw.  $PbJ_2$  ••••

## 5. Das System $\alpha$ -AgJ/PbJ<sub>2</sub> (oder CdJ<sub>2</sub>)

Bis zu Zusätzen von 2 Mol-% konnte zwischen  $PbJ_2$  und  $CdJ_2$ -Zusätzen kein Unterschied festgestellt werden. Für die höheren Zusätze wurde nur Bleijodid verwandt (Abb. 11).

Für höhere Temperaturen liegen einige Messungen von TUBANDT und Schaefer 15 vor, die mit den hier angegebenen Isothermen der relativen Leitfähigkeit gut übereinstimmen. Wie in Abb. 3 so stellen auch in Abb. 11 die gestrichelten Kurven die Fortsetzung der Isothermen in einem Bereich dar, in dem bereits die andere Phase vorliegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> C. Tubandt, E. Rindtorff und W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927) 195.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> C. TUBANDT und SCHAEFER, Tab. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., T. Erg. Bd. S. 591.

# Zur Kinetik der Fluoreszenzumwandlung

Von

#### ALBERT WELLER

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. 1. 58)

Die Erscheinung der Fluoreszenzumwandlung ermöglicht es, die ihr zugrunde liegenden protolytischen Reaktionen der Moleküle im angeregten (Singulett)-Zustand zu untersuchen. Diese schnell verlaufenden Reaktionen sind zu einem großen Teil diffusionsbestimmt. Um aus den gemessenen relativen Fluoreszenzquantenausbeuten die Geschwindigkeitskonstanten ermitteln zu können, erweist es sich als notwendig, die nichtstationären Anfangsreaktionen zu berücksichtigen bzw. zu eliminieren. Ein dafür geeignetes Näherungsverfahren wird an zwei Reaktionsbeispielen dargestellt. Auch die neben der Fluoreszenzumwandlung mögliche Fluoreszenzlöschung kann dabei berücksichtigt werden.

### Einleitung

Mit Hilfe der quantitativen Untersuchung der Fluoreszenzumwandlung  $^{1-3}$  können sehr schnell verlaufende protolytische Reaktionen gemessen werden. Insbesondere ist es damit möglich, die geringe Temperaturabhängigkeit, sowie den Einfluß der ionalen Konzentration bei diesen schnellen Reaktionen zu untersuchen und vor allem, die Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma$  bzw. den Wirkungsabstand  $\gamma$   $R_0$  (siehe unten) auf etwa  $\pm$  8 ° zu bestimmen. Mit dieser Methode, die natürlich nur auf fluoreszenzfähige (im wesentlichen also aromatische) Säuren bzw. Basen anwendbar ist, werden die Reaktionen der angeregten (d. h. im angeregten Elektronenzustand befindlichen) Moleküle untersucht.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54** (1950) **42**, **531**.

A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik. Chem. 56 (1952)
 58 (1954) 849; Z. physik. Chem. Neue Folge 3 (1955) 238.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges, physik, Chem. 61 (1957) 956.

Die wesentlichste Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist die sprunghafte Änderung der sauren bzw. basischen Eigenschaften zahlreicher aromatischer Verbindungen beim Übergang in den angeregten Zustand. So werden Aromaten mit Substituenten 1. Art (Oxygruppe, Aminogruppe) stärker sauer<sup>1,2</sup>, so daß sie nach erfolgter Anregung mit geeigneten Protonakzeptoren reagieren können. Das Umgekehrte gilt für Aromaten mit Substituenten 2. Art (Carbonylgruppe, Carboxylgruppe und Ringstiekstoff), die bei Anregung stärker basisch werden 3-5. Sie können daher nach erfolgter Anregung von geeigneten Protondonatoren Protonen übernehmen. Bei fluoreszenzfähigen Verbindungen führen diese protolytischen Reaktionen zu einer Fluoreszenzumwandlung: die Fluoreszenzintensität des Ausgangsstoffes nimmt in gleichem Maße ab, wie die Intensität der längerwelligen Fluoreszenz des bei der Reaktion entstehenden Stoffes zunimmt. Der während der Lebensdauer der angeregten Moleküle (Größenordnung 10<sup>-8</sup> sec) erfolgte Reaktionsumsatz kann dann aus der Abnahme der relativen Fluoreszenzquantenausbeute des Ausgangsstoffes  $(\eta/\eta_0)$  oder aus der Zunahme der relativen Fluoreszenzquantenausbeute des entstehenden Stoffes  $(\eta'/\eta'_0)$  bestimmt werden.

#### Protolytische Reaktionen

Nach Brönsted versteht man unter einer protolytischen Reaktion den Übergang eines Protons von einer Säure (Protondonator) zu einer Base (Protonakzeptor). Bezeichnet man die Säure mit  $DH^m$  und die Base mit  $A^n$  (wobei die Ladungen m und n positiv, negativ oder null sein können), so lautet die Reaktionsgleichung:

$$DH^m + A^n \underset{\overline{k}}{\rightleftharpoons} D^{m-1} + HA^{n+1}. \tag{1}$$

Während die protolytischen Gleichgewichte, insbesondere die Dissoziationsgleichgewichte in Wasser, zu den am häufigsten und intensivsten untersuchten Reaktionen der Chemie gehören, ist über die Geschwindigkeiten protolytischer Reaktionen noch relativ wenig bekannt. Das darüber vorliegende Material hat dazu geführt, zwischen Pseudo-

<sup>4</sup> W. URBAN und A. WELLER, unveröffentlicht.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> N. Mataga, Y. Kaifu und M. Koizumi, Bull. chem. Soc. Japan 29 (1956) 373.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> J. N. BRÖNSTED, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42 (1923) 718; Z. physik. Chem., Abt. A 169 (1934) 52.

säuren und normalen Säuren zu unterscheiden. Danach gehören zu den Pseudosäuren alle diejenigen Säuren, bei denen die Geschwindigkeit der protolytischen Reaktion mit Wasser in den bislang meßbaren Bereich fällt, d. h. Halbwertszeiten aufweist, die etwa zwischen 1 Sekunde und einigen Jahrzehnten liegen. So beträgt z. B. die Halbwertszeit der protolytischen Dissoziation des Dinitromethans in Wasser etwa 1 Sekunde, während für die analoge Reaktion des Acetons in Wasser eine Halbwertszeit von 47 Jahren bestimmt wurde 8.

Fast alle sogenannten Pseudosäuren sind dadurch gekennzeichnet, daß das Proton von einem C-Atom abgelöst werden muß, dagegen gehören praktisch alle Säuren, bei denen das Proton an O oder Halogen sitzt, zu den normalen Säuren. Die NH-Säuren nehmen offenbar eine Zwischenstellung ein.

Sicher wird sich bei weiterer Verbesserung der Meßtechnik für die schnellen Reaktionen zeigen, daß die Grenze zwischen Pseudosäuren und normalen Säuren keineswegs scharf ist. Immerhin liegt der heuristische Wert dieser Unterscheidung in der Folgerung, daß für die Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen unter sonst gleichen Bedingungen<sup>9</sup> offenbar die Elektronegativität des den Wasserstoff tragenden Atoms bestimmend ist. In Bindungen mit stark elektronegativen Atomen ist das Proton so wenig abgeschirmt, daß die dadurch bedingte enge Annäherung des freien Elektronenpaares des Protonakzeptors zu elektrostatischer Anziehung führen kann (Wasserstoffbrücke). Je stärker die Annäherung und damit die Anziehung ist, desto niedriger und schmaler ist die Energiebarriere für den Protonenübergang und desto rascher ist dann die Reaktion. Ein solcher Protonenübergang kann, insbesondere wenn H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> der Protondonator ist, so rasch erfolgen, daß das Zusammendiffundieren der beiden Reaktionspartner der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird.

Es ist demnach zweckmäßig, die Hinreaktion der Reaktionsgleichung (1) in zwei Teilschritte aufzuteilen:

1. Bildung eines "Begegnungskomplexes"  $(DH^m \cdot A^n)$  durch Diffusion (in Form eines mehr oder weniger vollständig eingestellten Gleichgewichts).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> R. G. Pearson und R. L. Dillon, J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 2439.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> R. P. Bell, Trans. Faraday Soc. 39 (1943) 253.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Das heißt gleicher Umsatz an freier Energie bei den Reaktionen.

2. Eigentliche protolytische Reaktion.

Es ergibt sich dann das Reaktionsschema:

$$DH^m + A^n \underset{k_{n'}}{\rightleftharpoons} (DH^m \cdot A^n) \xrightarrow{k_R} D^{m-1} + HA^{n+1}. \tag{2}$$

Im stationären Fall ergibt sich aus diesem Schema:

$$\vec{k} = \gamma \cdot k_D, \tag{3}$$

wobei

$$\gamma = \frac{k_R}{k_R + k_{D'}} \tag{4}$$

die Reaktionswahrscheinlichkeit des Begegnungskomplexes ist. Ferner bedeutet:

 $\overrightarrow{k}$   $\left(\frac{1}{\text{Mol·sec}}\right)$  die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion,

 $k_D \left( rac{1}{ ext{Mol} \cdot ext{sec}} 
ight)$  die Geschwindigkeitskonstante für das Zusammendiffundieren der Reaktionspartner,

 $k_{D}'$  (sec<sup>-1</sup>) die Geschwindigkeitskonstante, mit der die Reaktionspartner wieder auseinanderdiffundieren,

 $k_R$  (sec<sup>-1</sup>) die Geschwindigkeitskonstante der eigentlichen protolytischen Reaktion (in  $k_R$  steckt sowohl der Protonenübergang im Begegnungskomplex, wie auch das Auseinanderdiffundieren der Reaktionsprodukte).

Die beiden Grenzfälle 10:

a) rein diffusionsbestimmte Reaktion

$$\vec{k} = k_D \tag{5a}$$

$$\frac{\overrightarrow{k}}{\overrightarrow{k}_D} = \frac{1}{1 + \frac{k_D}{\overrightarrow{k}_A}} = \gamma \quad \text{bzw.} \quad \frac{\overrightarrow{k}}{\overrightarrow{k}_A} = \frac{1}{1 + \frac{k_A}{\overleftarrow{k}_D}} = 1 - \gamma.$$

Es ist also

$$\frac{\overrightarrow{k}}{k_B} + \frac{\overrightarrow{k}}{k_A} = 1.$$

[Vgl. dagegen G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 284.]

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Aus diesen Grenzfällen ergeben sich mit den Gl. (3) und (4) der diffusionsbestimmte Anteil und der aktivierungsenergiebestimmte Anteil an der Gesamtreaktion zu;

und

b) rein aktivierungsenergiebestimmte Reaktion<sup>11</sup>

$$\vec{k} = \frac{k_D}{k_D} k_R = k_A \tag{5b}$$

ergeben sich a) wenn  $k_R \gg k_D{'}$  also  $\gamma \to 1$ , bzw. b) wenn  $k_R \ll k_D{'}$  also  $\gamma \to k_R/k_D{'}$ . Die dazwischen liegenden Fälle sind durch  $0 \ll \gamma < 1$  gekennzeichnet. Da nun  $k_D$  im Prinzip berechnet werden kann, ist es möglich,  $\gamma$ -Werte aus gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen. Die Rechnung 12,13 ergibt für  $k_D$ :

$$k_D = 4\pi R_0 DN' \frac{x}{e^z - 1} F.$$
 (6)

Hierbei ist der relative Diffusionskoeffizient D gleich der Summe der absoluten Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner:

$$D = D_{DH^m} + D_{A^n}, (6a)$$

N' die Zahl der Teilchen pro Millimol (dieser Faktor dient zur Umrechnung auf die in der Chemie gebräuchlichen Dimensionen  $[1\cdot \mathrm{Mol^{-1}\cdot sec^{-1}}]$  für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_D$ ) und F der "kinetische Aktivitätsfaktor" nach Brönsted  $^{14}$ , durch den der abschirmenden Wirkung der Ionenwolke Rechnung getragen wird.

$$x = \frac{m \cdot n \cdot e_0^2}{\varepsilon k T R_0} \tag{6b}$$

ist das Verhältnis der zwischen den Ionen im Begegnungsabstand  $R_0$  wirkenden elektrostatischen Energie zur mittleren thermischen Energie  $k\,T.$ 

# Zeitlicher Verlauf der Anregungswahrscheinlichkeiten

Da die Konzentration der angeregten Moleküle bei der für Fluoreszenzuntersuchungen üblichen Lichtintensität sehr klein ist (Größenordnung  $10^{-13}$  Mol/l), bleibt die Konzentration des anderen, nicht angeregten Reaktionspartners,  $c_B$ , die um mindestens 8 Zehnerpotenzen

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Der Ausdruck aktivierungsenergiebestimmte (activation controlled) Reaktion ist nicht sehr glücklich. Auch bei der Diffusion in kondensierter Phase wird ja für den Platzwechselvorgang eine endliche Aktivierungsenergie benötigt.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> P. Debye, Trans. electrochem. Soc. 82 (1942) 265; E. W. Montroll, J. chem. Physics 14 (1946) 202.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> A. Weller, Z. physik. Chem. Neue Folge 13 (1957) 335.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. 102 (1922) 169.

größer ist, bei der Reaktion konstant <sup>15</sup>. Die Häufigkeit, mit der die angeregten Moleküle protolytisch reagieren, ist:

$$n_R = \stackrel{\rightarrow}{k} \cdot c_B = \gamma k_D \cdot c_B. \tag{7}$$

Außer durch die protolytische Reaktion können die angeregten Moleküle mit der Häufigkeit

$$n_0 = \frac{1}{\tau_0} \tag{8}$$

verschwinden, indem sie unter Fluoreszenzemission oder durch strahlungslose (monomolekulare) Desaktivierung in den Grundzustand übergehen. Für die zeitliche Änderung der Anregungswahrscheinlichkeit  $^{16}$   $\varrho(t)$  gilt also:

$$-\frac{d\varrho}{dt} = (n_0 + n_R)\varrho. \tag{9a}$$

Andererseits erhält man für die Anregungswahrscheinlichkeit  $\varrho'(t)$  der bei der Reaktion entstehenden angeregten Moleküle<sup>17</sup>:

$$-\frac{d\,\varrho'}{d\,t} = n'_{\,0}\varrho' - n_{R}\varrho\,. \tag{9b}$$

Mit den Anfangsbedingungen:

$$\varrho(0) = 1 \quad \text{und} \quad \varrho'(0) = 0$$
 (10)

erhält man aus (9a) und (9b) die Lösungen:

$$\varrho(t) = e^{-(n_0 + n_R)t} \tag{11a}$$

$$\varrho'(t) = \frac{n_{\mathbb{Z}}}{n_0 + n_{\mathbb{Z}} - n_0'} (e^{-n_0't} - e^{-(n_0 + n_{\mathbb{Z}})t}). \tag{11b}$$

Der Verlauf von  $\varrho(t)$  und  $\varrho'(t)$  ist in Abb. 1 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt.  $\varrho(t)$  fällt von  $\varrho(0)=1$  exponentiell ab, während  $\varrho'(t)$  von  $\varrho'(0)=0$  ausgehend zunächst linear (mit  $n_R\cdot t$ ) ansteigt und nach Überschreiten eines Maximums wieder abfällt. Für die Zeit dieses Maximums gilt:

$$t_{\text{max}} = \frac{1}{n_0 + n_E - n_0'} \ln \frac{n_0 + n_E}{n_0'}. \tag{12}$$

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Außerdem ist die Fluoreszenzumwandlung reversibel, d. h. in einer anschließenden Dunkelreaktion wird der Ausgangszustand wieder hergestellt.

<sup>16</sup> Diese ist gleich dem zur Zeit t vorliegenden Bruchteil an angeregten Molekülen, bezogen auf die bei t=0 vorliegende Gesamtzahl an angeregten Molekülen (entspricht also  $c/c_0$ ).

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Die auf dieses entstehende Molekül sich beziehenden Größen sind im folgenden immer als gestrichene Größen gekennzeichnet.

Unter Berücksichtigung der Möglichkeit, daß die bei der Reaktion entstandenen angeregten Moleküle mit der Häufigkeit

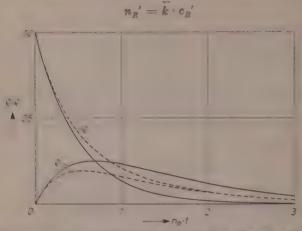


Abb. 1. Anregungswahrscheinlichkeiten des primär angeregten Moleküls  $(\varrho)$  und des daraus entstehenden angeregten Moleküls  $(\varrho')$  als Funktion der Zeit. — ohne Rückreaktion, mit  $n_0 = n_0' - n_E$ ;  $n_E' = 0$ ; — — mit Rückreaktion, mit  $n_0 = n_0' = n_E = n_E'$ 

zurückreagieren können (wobei wieder die primär angeregten Moleküle entstehen) erhält man die etwas komplizierteren Ausdrücke:

$$\varrho(t) = e^{-at} - \frac{n_o' - n_s' - b}{a - b} (e^{-bt} - e^{-at})$$
 (14a)

$$\varrho'(t) = \frac{n_R}{a-b}(e^{-bt} - e^{-at})$$
 (14b)

und

$$t_{\text{max}} = \frac{1}{a - b} \ln \frac{a}{b} . \tag{15}$$

(13)

Hierbei ist

$$2a = (n_0 + n_R) + (n_0' + n_R')$$

$$+ [(n_0 - n_R) - (n_0' - n_R')]^2 - 4n_R n_R'$$
(16a)

und

$$2b = (n_0 + n_R) + (n_0' + n_R') - [(n_0 - n_R) - (n_0' - n_R')]^2 - 4n_R n_R'.$$
 (16b)

Die in Abb. 1 gestrichelt gezeichneten Kurven geben diese etwas veränderte Zeitabhängigkeit von  $\varrho(t)$  und  $\varrho'(t)$  wieder.

Die Flächen unter den Kurven der Abb. 1 sind der jeweiligen Quantenausbeute  $\eta$  proportional:

$$\eta = n_s \int_0^\infty \varrho(t) dt, \qquad (17)$$

wobei  $n_e$  die in  $n_0$  enthaltene Emissionshäufigkeit ist. Da bei Abwesenheit protolytischer Reaktionen die Fluoreszenzquantenausbeute  $\eta_0$  durch

$$\eta_0 = \frac{n_s}{n_o} \tag{18}$$

gegeben ist, erhält man für die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten

$$\frac{\eta}{\eta_0} = n_0 \int_0^\infty \varrho(t) dt \tag{19a}$$

und

$$\frac{\eta'}{\eta_0'} = n_0' \int_0^\infty \varrho'(t) dt.$$
 (19b)

Diese relativen Fluoreszenzquantenausbeuten sind die anfangs genannten Meßgrößen, aus deren Abhängigkeit von  $c_R$  bzw.  $c_{B'}$  die Geschwindigkeitskonstanten k und k bestimmt werden.

#### Einfluß der nichtstationären "Anfangsreaktion"

Die zur Zeit t=0 angeregten Moleküle finden nun aber unmittelbar nach der Anregung keineswegs die stationäre Verteilung an B-Molekülen vor. Diese stellt sich vielmehr durch die Reaktion im Laufe der Zeit erst ein. Während dieser Einstellzeit, in der die Anfangsverteilung der B-Moleküle zur stationären Verteilung abgebaut wird, besteht daher eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die im Verlaufe der Einstellzeit in die stationäre Geschwindigkeit übergeht. Dieses Verhalten kann durch eine zeitabhängige Geschwindigkeitskonstante k(t) ausgedrückt werden. Wie bereits früher abgeleitet  $^{13}$  ergibt sich für diese Geschwindigkeitskonstante, in der also die Anfangsreaktion berücksichtigt ist:

$$\stackrel{
ightarrow}{k}(t) = \gamma k_D \left( 1 + \frac{\gamma}{1-\gamma} e^{\delta t} \operatorname{erfc} \sqrt{\delta t} \right).$$
 (20)

Hierbei ist

$$\operatorname{erfc} \sqrt{\delta t} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\delta t}}^{\infty} e^{-x^2} dx$$
 (20a)

das komplementäre Gausssche Fehlerintegral.

$$\delta = \frac{B^2 D}{(1 - \gamma)^2 R_0^2} \tag{20b}$$

hat die Dimension einer reziproken Zeit. B ist ein dimensionaler Faktor [vgl. <sup>13</sup> Gl. (49) und Gl. (53)], der der Coulombschen Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern Rechnung trägt und 1 wird, wenn das Produkt ihrer Ladungen  $(m \cdot n)$  null ist. D und  $R_0$  haben die oben angegebene Bedeutung.

Für  $\gamma \to 1$  geht  $\delta \to \infty$  und  $e^{\delta t} \cdot \text{erfc} \not \mid \delta t \to (\pi \, \delta t)^{-1/2}$ , so daß man aus Gl. (20) den bereits von Montroll 12 abgeleiteten Ausdruck

$$\vec{k}(t) = k_D \left( 1 + \frac{R_0}{B\sqrt{\pi Dt}} \right) \tag{21}$$

erhält, der aber für  $t \to 0$  sinnlos wird. Dagegen erhält man aus Gl. (20) für  $t \to 0$  ( $e^{\delta t}$  erfe  $\sqrt{\delta t} \to 1$ ) den Anfangswert;

$$\overrightarrow{k}(0) = \frac{\gamma}{1 - \gamma} k_D = \frac{k_D}{k_{D'}} \cdot k_R. \tag{22}$$

Das heißt unmittelbar nach erfolgter Anregung reagieren nur diejenigen angeregten Moleküle, die gerade in einem Begegnungskomplex mit dem Reaktionspartner vorliegen, und zwar entsprechend der Geschwindigkeitskonstante  $k_R$ . Andererseits ergibt sich für  $t \to \infty$  ( $e^{\delta t}$  erfc |  $\delta t \to 0$ ) die stationäre Geschwindigkeitskonstante:

$$\vec{k}(\infty) = \gamma k_D. \tag{3}$$

Mit wachsendem t fällt also k(t) von dem Maximalwert k(0) auf den stationären Wert  $k(\infty)$  ab. Dadurch ist der tatsächliche Reaktionsumsatz U(t) stets größer als der unter stationären Verhältnissen sich ergebende Wert

$$U_s(t) = 1 - e^{-n_R t}. (23)$$

In Abb. 2 wird  $U_s(t)$  als Funktion von  $n_R \cdot t$  durch die gestrichelt gezeichnete Kurve wiedergegeben. Für U(t) gilt:

$$U(t) = 1 - e^{-\int_0^t \overrightarrow{k}(t) dt \cdot c_B}. \tag{24}$$

Setzt man  $\vec{k}(t)$  aus Gl. (20) ein, so ergibt sich:

$$U(t) = 1 - \exp \left\{-n_R t \left[1 + \frac{\gamma}{1 - \gamma} \cdot \frac{1}{\delta t} \left(\frac{2 \sqrt{\delta t}}{\sqrt{\pi}} - 1 + e^{\delta t} \operatorname{erfc} \sqrt{\delta t}\right)\right]\right\}.$$
(25)

Dies geht für  $\gamma \rightarrow 1$  über in:

$$U(t) = 1 - \exp\left\{-n_R t \left(1 + \frac{2R_0}{B\sqrt{\pi Dt}}\right)\right\}. \tag{25a}$$

Die beiden ausgezogenen Kurven a und b in Abb. 2 geben diesen höheren Reaktionsumsatz als Funktion von  $n_R \cdot t$  wieder. Die Kurven

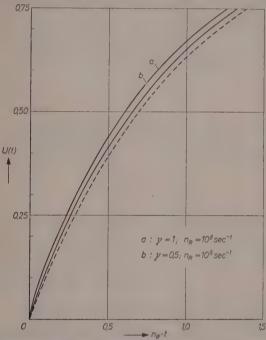


Abb. 2. Reaktionsumsatz als Funktion der Zeit. - - - nach Gl. (23), ohne Anfangsreaktion; - - b - - nach Gl. (25a), mit Anfangsreaktion; - - b - - nach Gl. (25), mit Anfangsreaktion

sind mit den Werten  $R_0=5,1$  Å;  $D=2,6\cdot 10^{-5}$  cm² sec ¹;  $m\cdot n=0$  berechnet. Wie man sieht, ist bei gleichem stationären Anteil der tatsächliche Reaktionsumsatz um so höher, je größer  $\gamma$  ist. Dies wird noch deutlicher, wenn man den nichtstationären Anteil, also den Anteil der Anfangsreaktion am Gesamtumsatz bestimmt. Dieser Anteil  $\beta(t)$  ergibt sich aus:

$$\beta(t) = \frac{U(t) - U_s(t)}{U(t)}. \tag{26}$$

Für  $t \to 0$  und  $t \to \infty$  erhält man

$$\beta(0) = \gamma \tag{26a}$$

$$\beta(\infty) = 0. \tag{26b}$$

In Abb. 3 ist  $\beta(t)$  als Funktion von  $n_R \cdot t$  wiedergegeben. Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß die Anfangsreaktion um so stärker ins

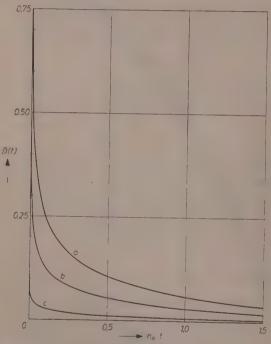


Abb. 3. Anteil der nichtstationären Anfangsreaktion am Gesamtumsatz (a und b wie bei Abb. 2;  $c: \gamma = 0,1, n_E = 10^8 \, {\rm sec}^{-1}$ )

Gewicht fällt, je größer  $\gamma$  und je kürzer die zur Verfügung stehende Zeit ist.

Wie für die Fluoreszenzlöschung gezeigt wurde  $^{13}$ , kann die Anfangsreaktion auch als dadurch zustande kommend angesehen werden, daß alle diejenigen angeregten Moleküle, in deren "Diffusionsvolumen"  $v_D$  sich mindestens ein Molekül des Reaktionspartners befindet, sofort bei ihrer Entstehung reagieren, während die anderen angeregten Molekule van der verschaften angeregten Molekule van der verschaften von der verschaften verschafte

küle (Bruchteil W), in deren Diffusionsvolumen sich kein Molekül des Reaktionspartners befindet, gemäß der stationären Geschwindigkeitskonstante reagieren. Dabei ist

$$v_D = 4 \pi (\gamma R_0)^2 \sqrt{D\tau} \cdot \frac{B \sqrt{D\tau_0}}{(1 - \gamma) R_0 + B \sqrt{D\tau_0}}$$
 (27)

im wesentlichen eine Kugelschale mit dem Radius  $\gamma R_0$  (Wirkungsradius) und der Dicke  $\gamma D \tau$ . D ist nach Gl. (6a) der relative Diffusionskoeffizient der reagierenden Moleküle und  $\tau$  die tatsächliche Lebensdauer. Diese ist, entsprechend Gl. (18), gegeben durch:

$$\tau = \frac{\eta}{n_e} = \frac{\eta}{\eta_0} \cdot \tau_0. \tag{28}$$

Durch Anwendung des Poissonschen Verteilungsgesetzes erhält man für die Wahrscheinlichkeit, daß sich kein Molekül des Reaktionspartners im Diffusionsvolumen um das angeregte Molekül befindet, den Ausdruck:

$$W = e^{-v_D \cdot N' \cdot c}. \tag{29}$$

N' dient dabei zur Umrechnung der molaren Konzentration c (an Reaktionspartner) auf Teilchen pro Kubikzentimeter.

Nach dieser Darstellung ergibt sich eine Aufteilung der Gesamtheit der angeregten Moleküle in die beiden Bruchteile W und 1-W, die gesondert behandelt werden können.

# Gleichungen für die Fluoreszenzumwandlung

Wie sich gezeigt hat  $^{3,18}$ , müssen bei einer vollständigen Behandlung der Fluoreszenzumwandlung auch die durch die anwesenden B-bzw. (B'-) Moleküle verursachten Löschreaktionen berücksichtigt werden. Ist  $n_L$  die Häufigkeit, mit der die primär angeregten Moleküle und  $n_L'$  die Häufigkeit, mit der die daraus durch protolytische Reaktion entstehenden angeregten Moleküle (bimolekular) gelöscht werden, so gilt:

$$-\frac{d\varrho}{dt} = (n_0 + n_R + n_L) \varrho - n_R' \varrho'$$
 (30a)

$$-\frac{d\varrho'}{dt} = (n_0' + n_R' + n_L') \varrho' - n_R \varrho.$$
 (30b)

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> A. Weller, Z. physik. Chem. Neue Folge erscheint demnächst.

Daraus erhält man mit den Anfangsbedingungen

$$\varrho(0) = \varrho_0 \tag{31a}$$

$$\varrho'(0) = \varrho_0' \tag{31b}$$

und da  $\varrho$  und  $\varrho'$  für  $t \to \infty$  verschwinden

$$\varrho_0 = (n_0 + n_R + n_L) \int_0^\infty \varrho \ dt - n_R \int_0^\infty \varrho' \ dt$$
 (32a)

$$\varrho_{0}' = (n_{0}' + n_{R}' + n_{L}') \int_{0}^{\infty} \varrho' dt - n_{R} \int_{0}^{\infty} \varrho dt.$$
(32b)

Mit den Gl. (19a) und (19b) ergibt sich:

$$\varrho_0 = \left(1 + \frac{n_R}{n_0} + \frac{n_L}{n_0}\right) \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{n_R'}{n_0'} \frac{\eta'}{\eta_0'}$$
 (33a)

$$\varrho_{0}' = \left(1 + \frac{n_{R}'}{n_{0}'} + \frac{n_{L}'}{n_{0}'}\right) \frac{\eta'}{\eta_{0}'} - \frac{n_{R}}{n_{0}} \frac{\eta}{\eta_{0}},$$
 (33b)

so daß man für die relativen Quantenausbeuten erhält:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\left(1 + \frac{n_R'}{n_0'} + \frac{n_L'}{n_0'}\right)\varrho_0 + \frac{n_R'}{n_0'}\varrho_0'}{N}$$
(34a)

$$\frac{\eta'}{\eta_0'} = \frac{\left(1 + \frac{n_R}{n_0} + \frac{n_L}{n_0}\right)\varrho_0' + \frac{n_R}{n_0}\varrho_0}{N}$$
(34b)

mit

$$N = \left(1 + \frac{n_R}{n_0} + \frac{n_L}{n_0}\right) \left(1 + \frac{n_{R'}}{n_0'} + \frac{n_{L'}}{n_0'}\right) - \frac{n_R n_{R'}}{n_0 n_0'}.$$
 (34c)

Die im vorangehenden Abschnitt dargelegte Aufteilung der Gesamtheit der angeregten Moleküle in die Bruchteile W und 1-W ermöglicht es nun, für beide Bruchteile unter Benutzung der Gl. (34a) und (34b) die relativen Quantenausbeuten zu bestimmen und so den Einfluß der Anfangsreaktion ohne Einführung zeitabhängiger Geschwindigkeitskonstanten zu berücksichtigen.

Wie dies geschieht soll an zwei Beispielen gezeigt werden:

a) Die der Fluoreszenzumwandlung zugrunde liegende Reaktion sei:

$$AH^* + B \xrightarrow{\vec{k}} A^{-*} + HB^+ \tag{1a}$$

mit  $n_L = n_{L'} = n_{R'} = 0$ .

Für den Bruchteil  $W_B$  an angeregten  $AH^*$ -Molekülen, in deren Diffusionsvolumen sich kein B-Molekül befindet, ergibt sich aus Gl. (34a) und (34b) mit  $\varrho_0 = W_B$  und  $\varrho_0' = 0$ :

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{W_B} = \frac{W_B}{1 + \frac{n_E}{n_0}} \tag{35a}$$

$$\left(\frac{\eta'}{\eta_0'}\right)_{W_B} = \frac{W_B \cdot \frac{n_E}{n_0}}{1 + \frac{n_E}{n_0}}$$
 (35b)

und für den Bruchteil  $1 - W_B$  mit  $\varrho_0 = 0$  und  $\varrho_0' = 1 - W_B$  (der Bruchteil  $1 - W_B$  an  $AH^*$  liegt zur Zeit t = 0 als  $A^{-*}$  vor):

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{1-W_B} = 0$$
 (36a)  
 $\left(\frac{\eta'}{\eta_0'}\right)_{1-W_B} = 1 - W_B.$  (36b)

$$\left(\frac{\eta'}{\eta_0'}\right)_{1-W_B} = 1 - W_B.$$
 (36b)

Für die gemessenen relativen Quantenausbeuten erhält man somit:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{W_B} + \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{1-W_B} = \frac{W_B}{1 + \frac{n_B}{n_0}}$$
(37a)

$$\frac{\eta'}{\eta_{0'}} = \left(\frac{\eta'}{\eta_{0'}}\right)_{W_B} + \left(\frac{\eta'}{\eta_{0'}}\right)_{1 - W_B} = \frac{1 - W_B + \frac{n_B}{n_0}}{1 + \frac{n_E}{n_0}}.$$
 (37b)

Daraus ergibt sich

$$W_{B} \frac{\frac{\eta'}{\eta_{0}'}}{\frac{\eta}{\eta_{0}}} - (1 - W_{B}) = \frac{n_{R}}{n_{0}} = n_{R} \cdot \tau_{0}.$$
 (38)

Mit Hilfe dieser Gleichung kann nun, bei Kenntnis von  $\tau_0$  und D, durch sukzessive Näherung 19  $n_R$  und daraus nach Gl. (6) und (7) die Geschwindigkeitskonstante  $\vec{k}$  bzw. der Wirkungsabstand  $\gamma R_0$  bestimmt werden.

b) Die Fluoreszenzumwandlung beruhe auf folgender Reaktion in wäßriger Lösung:

$$AH^* + H_2O \stackrel{\stackrel{\longrightarrow}{\leftarrow}}{\rightleftharpoons} A^{-*} + H_3O^+$$
 (1b)

 $\min n_L = n_{L'} = 0.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Der erste Schritt ergibt stets einen zu großen  $\gamma R_0$ -Wert, der - in  $v_p$ eingesetzt – zu kleine Werte für W liefert, mit denen dann die untere Grenze für  $\gamma R_0$  erhalten wird. Nach drei, höchstens vier Schritten erhält man den endgültigen  $\gamma R_0$ -Wert.

Da  $H_2O$  stets in genügender Konzentration vorliegt, ist für die Hinreaktion keine Anfangsreaktion möglich. Dagegen wirkt sich die bei der bimolekularen Rückreaktion mögliche Anfangsreaktion so aus, daß der Bruchteil  $1-W_{H^+}$  an angeregten  $AH^*$ -Molekülen, in deren Diffusionsvolumen sich mindestens ein  $H_3O^+$ -Ion befindet, bei der Dissoziation sofort wieder zu  $AH^*$  zurückreagiert. Da diese Anfangsreaktion zwischen  $A^{-*}$  und  $H_3O^+$  stattfindet, treten in dem hier zu verwendenden Diffusionsvolumen deren Diffusionskoeffizienten sowie die tatsächliche Lebensdauer von  $A^{-*}$  ( $\tau'$ ) auf.

Für den Bruchteil  $W_{H^+}$  ergibt sich aus Gl. (34a) und (34b) mit  $\varrho_0=W_{H^+}$  und  $\varrho_0'=0$ :

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{W_{H^+}} = \frac{W_{H^-}\left(1 + \frac{n_R'}{n_0'}\right)}{1 + \frac{n_R}{n_0} - \frac{n_E'}{n_0'}}$$
 (39a)

$$\left(\frac{\eta'}{\eta_0'}\right)_{W_{H^+}} = \frac{W_{H^+} \cdot \frac{n_R}{n_0}}{1 + \frac{n_R}{n_0} + \frac{n_R'}{n_0'}}$$
 (39b)

und für den Bruchteil  $1 - W_{H^+}$  mit  $\varrho_0 = 1 - W_{H^+}$  und  $\varrho_0' = 0$  (nach dem oben Gesagten ist für diesen Bruchteil  $n_R = 0$ ):

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{1-W_{H^+}} = 1 - W_{H^+}$$
 (40a)

$$\left(\frac{\eta'}{\eta_0'}\right)_{1-W_{H^+}} = 0.$$
 (40b)

Man erhält damit für die gemessenen relativen Quantenausbeuten:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 + \frac{n_R}{n_0} + \frac{n_R'}{n_0'} - W_{H^+} \cdot \frac{n_R}{n_0}}{1 + \frac{n_R}{n_0} + \frac{n_R'}{n_0'}}$$
(41a)

und

$$rac{\eta'}{\eta_0'} = rac{W_{H^+} \cdot rac{n_R}{n_0}}{1 + rac{n_R}{n_0} + rac{n_R'}{n_0'}},$$
 (41b)

woraus sich analog zu Gl. (38)

$$W_{H^{+}} \frac{\eta_{0}^{-}}{\frac{\eta'_{0}}{\eta_{0}^{'}}} - (1 - W_{H^{+}}) = \frac{n_{0}}{n_{R}} + \frac{n_{0} n_{R}^{'}}{n_{0}^{'} n_{R}} = \frac{1}{\vec{k} \tau_{0}} + \frac{\vec{k} \tau_{0}^{'}}{\vec{k} \tau_{0}} c_{H_{0}O^{+}}$$
(42)

ergibt. Trägt man den linksstehenden Ausdruck gegen  $F \cdot c_{H,0}$ . [vgl. Gl. (6)] auf, so erhält man, wieder durch sukzessive Näherung, eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt und Neigung bei Kenntnis von  $\tau_0$  und  $\tau_0'$   $\vec{k}$  und  $\vec{k}$  bestimmt werden können.

Über die Anwendung der hier abgeleiteten Gleichungen wird in einigen weiteren Arbeiten berichtet<sup>18</sup>.

Herrn Prof. Dr. Th. Förster möchte ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen herzlich danken.

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

#### **Kurze Mitteilung**

# Über die Selektivität von Ionenaustauschern mit seifenähnlichen Strukturelementen

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 19.1.58)

Der Einbau von Fällungsreagenzien oder Komplexbildnern in eine organische Matrix erhöht die Selektivität des entstehenden Austauschers für bestimmte Ionensorten 1-5.

Fällungsreagenzien besonderer Art, die in der analytischen Chemie allerdings keine Rolle spielen, sind Seifen und seifenähnliche Substanzen. Ihr ausgeprägtes Unterscheidungsvermögen für sehr ähnliche Ionensorten beruht nicht auf einer speziellen Konfiguration funktioneller Gruppen, sondern auf einer gemeinsamen Eigenschaft dieser Stoffe, nämlich oberhalb einer bestimmten Konzentration, der "kritischen Konzentration", Mizellen zu bilden. Eine unmittelbare Folge dieser Erscheinung ist die Existenz des Krafft-Punktes<sup>6, 7</sup>: Unterhalb einer bestimmten Temperatur ist eine Seife "unlöslich", wenig oberhalb dieser Temperatur völlig löslich. Da der Krafft-Punkt für Kalium- und Natriumseifen (bei gleichem Anion) gewöhnlich verschieden ist, gibt es einen Temperaturbereich, in dem die Kaliumseife unlöslich, die Natriumseife dagegen löslich ist oder umgekehrt. Ent-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A. Skogseid, Dissertation 1948, Oslo.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> D. Woermann, K. F. Bonhoeffer und F. Helfferich, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 265.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> H. P. Gregor, M. Taifer und E. I. Becher, Abstr. Divis of College Chem. Amer. chem. Soc. 1950.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> DEUEL, Experientia 10 (1954) 137.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> A. Ss. Smirnow und M. M. Bluwstein, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 70 (1950) 449.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> MURRAY und HARTLEY, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 262.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> N. K. Adam und K. G. A. Pankhurst, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 523.

sprechendes gilt auch für andere Seifenpaare, z. B. Chlor- und Bromseifen.

Auch an seifenbeladenen Austauschern treten entsprechende Unterschiede auf: Ein mit einer Kationenseife beladener Polyacrylsäureaustauscher verhält sich bei bestimmten Dissoziationsgraden gegenüber Chlor- und Bromionen ganz verschieden<sup>8</sup>.

Für die Herstellung selektiver Austauscher auf dieser Grundlage war es zweckmäßig, direkt Polyseifen oder einzelne Seifenionen zu vernetzen, um eine höhere Kapazität des Austauschers zu erzielen. Wir haben als Polyseife ein teilweise (40%) mit Dodecylbromid quarternisiertes Polyvinylpyridin, das mit 1% Divinylbenzol vernetzt ist<sup>9</sup>, gewählt und seine Selektivität gegenüber Chlor- und Bromionen untersucht.

Ändert man den Dissoziationsgrad der nicht quarternisierten Pyridingruppen eines solchen Austauschers, so ändert sich der Wassergehalt nicht wie bei einem normalen Gel, sondern er bleibt über einen großen Bereich des Dissoziationsgrades praktisch konstant und steigt innerhalb eines kleinen Intervalls bis zu einem Sättigungswert. Eine ähnliche Anomalie haben Kuhn und Hargitay beschrieben und auf Selbstassoziation von Austauschergruppen zurückgeführt, durch die der kontrahierte Zustand stabilisiert wird <sup>10</sup>. Natürlich wird bei einem seifenähnlichen Austauscher die Stabilisierung des kontrahierten Zustandes durch die gleichen Kräfte bewirkt, die auch für die Bildung von Mizellen in Seifenlösungen verantwortlich sind.

Der kritischen Konzentration in Seifenlösungen entspricht im Austauscher ein "kritischer Abstand" der im organischen Gerüst verankerten Seifenschwänze. Oberhalb dieses Abstandes sind die einzelnen Seifengruppen unabhängig voneinander. Wird der kritische Abstand unterschritten, dann haben sie das Bestreben, sich zu Assoziaten zusammenzulagern. Da aber die Seifengruppen fest mit dem Gerüst verankert sind, wird sich dabei die Austauschermatrix zusammenziehen. Mit dem Dissoziationsgrad wird aber nicht nur die Quellung und damit der Abstand der Seifenschwänze geändert, sondern gleichzeitig das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Gruppen, von

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> G. RICHTER, Z. physik. Chem. Neue Folge 12 (1957) 247.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> U. P. S. STRAUSS, N. L. GERSHFERD und E. H. CROOK, J. phys. Chem. 60 (1956) 577.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> W. Kuhn und B. Hargitay, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 490.

dem die Eigenschaften einer Seife, insbesondere die kritische Konzentration, abhängen. Mit zunehmender Zahl von geladenen Gruppen werden die dilatierenden Kräfte im Austauscher auf Kosten der kontrahierenden verstärkt, bis ein kritischer Zustand erreicht wird und

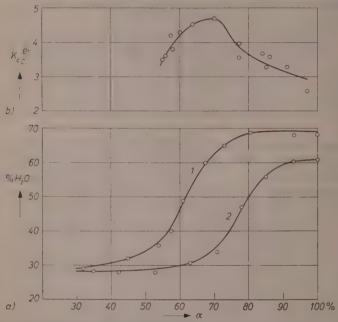


Abb. 1a. Abhängigkeit des Wassergehaltes der Chlorform (Kurve 1) und der Bromform (Kurve 2) des Austauschers vom Dissoziationsgrad

Abb. 1b. Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten für Bromgegenüber Chlorionen  $K^{pr}_{oft}$ vom Dissoziationsgrad

die dilatierenden das Übergewicht gewinnen. Das ist im allgemeinen bei einem ziemlich scharf definierten kritischen Dissoziationsgrad der Fall.

Entsprechend den Unterschieden in der kritischen Konzentration der Chlor- und Bromseifen unterscheiden sich auch die kritischen Phänomene in dem mit Chlor- und Bromionen beladenen Austauscher: Beide Formen kontrahieren in verschiedenen Bereiche... des Dissoziationsgrades.

Auf dieser Erscheinung beruht eine besondere Art des selektiven Verhaltens dieses Austauschertypus: Seine Selektivität ist in dem

Bereich am ausgeprägtesten, in dem die Differenz der freien Energie zwischen der Chlor- bzw. Bromform des Austauschers, die sich in den Wassergehaltsunterschieden zeigt, am größten ist. Außerhalb dieses Bereiches entspricht die Selektivität dem Unterscheidungsvermögen gewöhnlicher Austauscher unter ähnlichen Bedingungen. Diese Art der Selektivität ist für ein bestimmtes Ionenpaar dem Quellungsdruck des Austauschers proportional und kann also schwerlich unter plausiblen Annahmen das Maximum im Unterscheidungsvermögen des hier verwendeten Austauschers erklären. Das Maximum muß vielmehr mit einer Assoziation der hydrophoben Teile im Austauscherinnern unmittelbar zusammenhängen.

Das Ausmaß der Selektivität dieses Austauschertyps ist vor allem von einer ungestörten Assoziation im Inneren des Harzes abhängig. Es ist daher zu vermuten, daß Austauschersysteme, in denen sieh die Seifenschwänze möglichst unbehindert durch die organische Gerüstsubstanz assoziieren können, ein entsprechend größeres Unterscheidungsvermögen zeigen werden.

Eine ausführliche Veröffentlichung über diese Arbeit ist in Vorbereitung.

Herr Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer hat diese Arbeit bis zu seinem plötzlichen Tod mit lebhaftem Interesse verfolgt. Wir sind ihm für seine Förderung sehr dankbar.

G. RICHTER und D. WOERMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen

# Autorenregister von Band 15

Bok, L. D. C., und Stevy, P. J., Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of Thioglycolic Acid 1.

BONHOEFFER †, K. F., s. HEUSLER, K. E., und WEIL, K. G.

BUTLER, J. A. V., und Shooter, K. V., The Physical Heterogeneity of Deoxyribonucleic Acid 6.

CHAKRAVARTY, D. N., S. FUNK, A. G., EYRING, H., und CHRISTENSEN, C. J.

CHRISTENSEN, C. J., S. FUNK, A. G., CHAKRAVARTY, D. N., und EYRING, H.

Clusius, K., Schumacher, E., und Fischer, A., Das Trennrohr XXI. Ein Lichtbogentrennrohr 14.

Das, M. N., und Walters, W. D., The Thermal Decomposition of Methylcyclobutane 22

Döller, E., Forster, Th., und Renner, H., Regelmäßigkeiten in den Absorptionsspektren von Aryl-Alkaliamiden und anderen einfach substituierten Aromaten 34.

Dondes, S., s. Harteck, P.

EIGEN, M., s. SCHÖDEL, U., und SCHLÖGL, R.

EYRING, H., S. FUNK, A. G., CHAKRAVARTY, D. N., und CHRISTENSEN, C. J.

FISCHER, A., S. CLUSIUS, K., und SCHUMACHER, E.

Freise, V., Zur Permselektivität und Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran 48.

FÖRSTER, H., S. LANGHAMMER, G.

Förster, Th., s. Döller, E., und Renner, H.

Funk, A. G., Chakravarty, D. N., Eyring, H., und Christensen, C. J., Strain Electrometry, Corrosion and Catalysis. III. The Iron Electrode 64.

FURLANI, C., S. SARTORI, G.

Gardiner, W. C., Über die Instabilitätserscheinungen bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Quecksilber 75.

GLIEMANN, G., S. HARTMANN, H.

Gold, D. H., und Gregor, H. P., Potentiometric, Conductometric and Viscometric behavior of Poly-N-Vinylimidazole Neutralized with different Acids 93.

Greger, G., S. Schwab, G.-M., Krawczynski, St., und Penzkofer, J.

GREGOR, H. P., s. GOLD, D. H.

HARTECK, P., und Dondes, S., Chemische Reaktionen im Reaktor 103.

Hartmann, H., und Gliemann, G., Absolutberechnung der Normalfrequenzen von  $CH_4,\,CD_4$  und  $NH_4^+$  108.

HAYES, K. E., und TAYLOR, H. S., The Hydrogenation of Cyclopropane over Iron Catalysts with and without the Addition of Potash 127.

HEMPTINNE, X. DE, und JUNGERS, J. C., Sur le mécanisme de l'hydrogénation électrochimique 137.

Heusler, K. E., Weil, K. G., und Bonhoeffer † K. F., Die Bedeutung des Flade-Potentials für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen 149.

Horiuti, J., Mechanismus der Wasserstoffelektrodenreaktion 162.

JAENICKE, W., und LEISTIKOW, S., Mechanische Spannungen bei der Bildung von Oxydschichten. I. Oxydation von Kupfer 175.

JOST, W., s. WEISS, K., und OEL, H. J.

JUNGERS, J. C., s. HEMPTINNE, X. DE.

Kahlweit, M., Über die Anwendung von Salzbrücken bei elektrochemischen Messungen 196.

Klar, R., und Sliwka, A., Zur Gleichgewichtsmessung von Äthanol-Wasser-Gemischen bei Zusatz von Kaliumazetat im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen 207.

KRAWCZYNSKI, St., s. SCHWAB, G.-M., GREGER, G., und PENZKOFER, J.

LANGHAMMER, G., und FÖRSTER, H., Einige Messungen zur Thermodiffusion an Polyvinylacetat in Lösung — Entmischungskoeffizienten des Polyvinylacetats 212.

LAROCHE, J., s. TURKEVICH, J.

LEISTIKOW, S., S. JAENICKE, W.

Löhberg, K., und Schleicher, H.-W., Untersuchungen zur Kinetik der Verzunderung von Titan in Wasserdampf unter Anwendung einer neuen volumetrischen Methode 223.

McGrath, W. D., und Norrish, R. G. W., The Study of Energy Transfer and Energy Distributions in Fast Chemical Reactions by Flash Photolysis and Kinetic Spectroscopy 245.

MILLER, G. H., PRITCHARD, G. O., und STEACIE, E. W. R., The Photolysis of Perfluoro Di-n-Propyl Ketone 262.

MOELWYN-HUGHES, E. A., Considerations on the harmonic oscillator model of monatomic solids 270.

NACHOD, F. C., s. STECK, E. A.

NORRISH, R. G. W., s. McGrath, W. D.

OEL, H. J., Diffusion durch Membranen 280.

-, s. Weiss, K., und Jost, W.

PENZKOFER, J., S. SCHWAB, G.-M., GREGER, G., und KRAWCZYNSKI, ST.

POLANYI, M., On Biassed Coins and Related Problems 290.

PRITCHARD, G. O., S. MILLER, G. H., und STEACIE, E. W. R.

Reichardt, W., und Varjt, D., Eine Inversionsphase der phototropischen Reaktion (Experimente an dem Pilz Phycomyces blakesleeanus) 297.

RENNER, H., s. DÖLLER, E., und FÖRSTER, TH.

RICHTER, G., und WOERMANN, D., Über die Selektivität von Ionenaustauschern mit seifenähnlichen Strukturelementen. (Kurze Mitteilung.) 454.

RÜPPEL, H., und WITT, H. T., Blitzlichtelektrische Leitung in organischen Lösungen 321.

Sartori, G., und Furlani, C., Berechnung der Schwingungsfrequenzen des koordinativ gebundenen Wassers in elektrostatischen Komplexen 336.

Schleicher, H.-W., s. Löhberg, K.

Schlögl, R., s. Schödel, U., und Eigen, M.

Schödel, U., Schlögl, R., und Eigen, M., Schnellkalorimetrische Methode zur Messung des Dissoziations-Feldeffektes von Polyelektrolyten 350.

SCHUMACHER, E., s. CLUSIUS, K., und FISCHER, A.

Schwab, G.-M., Greger, G., Krawczynski, St., und Penzkofer, J., Katalytische Wirkung von dotierten Eigenhalbleitern 363.

SHOOTER, K. V., s. BUTLER, J. A. V.

SLIWKA, A., S. KLAR, R.

STEACIE, E. W. R., S. MILLER, G. H., und PRITCHARD, G. O.

STECK, E. A., und Nachod, F. C., Structure and Spectra Correlations of Aminoquinoline Derivatives 372.

STEYN, P. J., s. Bok, L. D. C.

TAYLOR, H. S., s. HAYES, K. E.

Teorett, T., Rectification in a Plant Cell (Nitella) in Relation to Electro—endosmosis 385.

Turkevich, J., und Laroche, J., Catalytic Activity of a Graded Set of Charcoals for the Hydrogen-Deuterium Equilibration and the ortho-para Hydrogen Conversion and Electron Spin Resonance 399.

VARJÚ, D., s. REICHARDT, W.

VIELSTICH, W., Zum Mechanismus der Sauerstoffelektrode in alkalischem Elektrolyten 409.

WALTERS, W. D., s. DAS, M. N.

Well, K. G., s. Heusler, K. E., und Bonhoeffer †, K. F.

Weiss, K., Jost, W., und Oel, H. J., Die elektrische Leitfähigkeit von AgJ-Mischkristallen 429.

Weller, A., Zur Kinetik der Fluoreszenzumwandlung 438.

WITT, H. T., s. RÜPPEL, H.

WOERMANN, D., s. RICHTER, G.

